

THESE

présentée devant

L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
et
L'Université de Jean Monnet de Saint Etienne

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Ecole Doctorale : Science et Génie de l'Environnement

par

EKO PRASETYO KUNCORO

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RECUPERATION DU MERCURE
PAR COUPLAGE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION.
UTILISATION DU CHITOSANE ET DE LA PEI COMME
MACROLIGANDS**

Soutenue le 19 mai 2005 devant le jury composé de :

M. J. Bourgois

Mlle. V. Laforest

Mme. C. Collet-Gonnet

M. P. Germain

M. E. Guibal

M. J. Roussy

Professeur 1^{ère} catégorie, ENSM Saint Etienne

Chargée de recherche, ENSM Saint Etienne

Professeur 1^{ère} classe, IUT Saint Etienne

Professeur 2^{ème} classe, INSA Lyon

Chargé de recherche, Ecoles de Mines d'Alès

Chargé de mission, Ecole de Mines d'Alès

Rapporteur

Rapporteur

**LABORATOIRE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL
ECOLE DES MINES D'ALES**

THESE

présentée devant

L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
et
L'Université de Jean Monnet de Saint Etienne

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Ecole Doctorale : Science et Génie de l'Environnement

par

EKO PRASETYO KUNCORO

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RECUPERATION DU MERCURE
PAR COUPLAGE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION.
UTILISATION DU CHITOSANE ET DE LA PEI COMME
MACROLIGANDS**

Soutenue le 19 mai 2005 devant le jury composé de :

M. J. Bourgois	Professeur 1 ^{ère} catégorie, ENSM Saint Etienne	
Mlle. V. Laforest	Chargée de recherche, ENSM Saint Etienne	
Mme. C. Collet-Gonnet	Professeur 1 ^{ère} classe, IUT Saint Etienne	Rapporteur
M. P. Germain	Professeur 2 ^{ème} classe, INSA Lyon	Rapporteur
M. E. Guibal	Chargé de recherche, Ecoles de Mines d'Alès	
M. J. Roussy	Chargé de mission, Ecole de Mines d'Alès	

**LABORATOIRE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL
ECOLE DES MINES D'ALES**

AVANT PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès sous la responsabilité scientifique de Monsieur Eric GUIBAL et Monsieur Jean ROUSSY.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Colette COLLET-GONNET, Professeur à l'IUT de Saint Etienne pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Patrick GERMAIN, Professeur à l'INSA de Lyon pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jacques BOURGOIS, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa présence au sein de ce jury.

Je remercie sincèrement Mademoiselle Valerie LAFOREST, chargée de recherche à L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne de s'être intéressée à ce travail et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur Eric GUIBAL, chargé de recherche à l'Ecole des Mines d'Alès et qui a suivi de près l'évolution de ce travail trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je le remercie de sa disponibilité et sa contribution à ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement à Monsieur Jean ROUSSY, chargé de mission à l'Ecole des Mines d'Alès, pour ses conseils et critiques avisés, pour ses encouragements et sa contribution à ce travail et sa patience.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité et leurs conseils. Un remerciement tout particulier à Thierry VINCENT pour son aide.

Je remercie également Francisco PEIRANO-BLONDET pour son soutien et ses aides multiples durant mon travail de thèse. Un remerciement également pour Karin HALD pour son soutien et son amitié.

Je remercie également tous les thésards du labo pour leur amitié et leur aide. Je remercie également tous mes amis proches et je garde en mémoire les meilleurs moments passés avec eux.

Je remercie enfin la famille SPINELLI et SONZOGNI pour leur gentillesse.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
I. Métaux Lourds et Traitement d'Effluents Métallifères.....	9
1.1 Mercure.....	9
1.1.1 Les propriétés du mercure.....	11
1.1.2 L'usage du mercure.....	13
1.2.3 La Toxicité du mercure.....	15
1.2.4 La réglementation.....	16
1.2 Techniques de traitement des métaux lourds.....	17
1.2.1 La précipitation.....	17
1.2.2 La coagulation/flocculation.....	20
1.2.3 La flottation.....	21
1.2.4 L'extraction liquide-liquide.....	21
1.2.5 L'échange d'ions.....	22
1.2.6 La cémentation.....	23
1.2.7 L'électrolyse.....	24
1.2.8 Les techniques membranaires.....	25
1.2.9 L'adsorption	26
II. Couplage complexation-ultrafiltration.....	35
II.1 Introduction à l'ultrafiltration.....	35
II.2 Les membranes d'ultrafiltration.....	36
II.2.1 Structure des membranes.....	36
II.2.2 Nature des membranes.....	37

II.3 Les modules d'ultrafiltration.....	38
II.3.1 Module plan.....	38
II.3.2 Module spiralé.....	39
II.3.3 Module tubulaire.....	40
II.3.4 Module fibres creuses.....	41
II.4 Principales application de l'ultrafiltration.....	42
II.4.1 Traitement de surface.....	42
II.4.2 Industrie agroalimentaire.....	43
II.4.3 Biotechnologies.....	44
II.4.4 Traitement des effluents issus de l'industrie.....	45
II.5 Transfert de matière à travers les membranes d'ultrafiltration.....	45
II.5.1 Flux du solvant au travers d'une membrane d'ultrafiltration.....	45
II.5.2 Flux de soluté au travers d'une membrane d'ultrafiltration.....	48
II.5.3 Encrassement membranaire.....	49
II.5.4 Colmatage de la membrane.....	54
II.6 Couplage complexation-ultrafiltration.....	57
II.6.1 Principe.....	57
II.6.2 Les polymères.....	58
II.6.3 La performance du couplage complexation-ultrafiltration.....	61
II.7 Applications du couplage complexation-ultrafiltration.....	62
II.7.1 Détermination des constantes d'équilibre.....	63
II.7.2 Séparation sélective de cations métalliques.....	63
II.7.3 Concentration de métaux et épuration de solutions.....	63
II.7.4 Recyclage du polymère et récupération des métaux.....	64
II.8 Agent complexant.....	64
II.8.1 Le chitosane.....	64
II.8.2 La PEI.....	70
III. Conclusion.....	74

CHAPITRE 2 ETUDE DE L'ULTRAFILTRATION DES MACROMOLECULES A CHAINES FLEXIBLE.....75

II.1 Introduction.....	77
II.2 Déformation de macromolécules.....	77

II.3 Couche de polarisation.....	81
II.4 Etude expérimentale de l'influence des divers paramètres sur le transport de macromolécules déformables à travers la membrane.....	83
II.4.1 Matériel et méthodes.....	83
II.4.2 Influence de la concentration du polymère et de la pression.....	88
II.4.3 Influence du pH.....	96
II.5 Conclusion.....	99

CHAPITRE 3 ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION DU MERCURE PAR LE CHITOSANE OU LA PEI.....101

III.1 Complexation-ultrafiltration du mercure en présence de chitosane.....	104
III.1.1 Influence du pH.....	104
III.1.2 Influence du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]}$	109
III.1.3 Influence de la présence de sels.....	114
III.2 Complexation-ultrafiltration du mercure par la PEI.....	120
III.2.1 Influence du pH.....	120
III.2.3 Influence du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]}$	124
III.2.3 Influence des sels.....	127
III.3 Détermination de la capacité de fixation du métal.....	134
III.3.1 Rappels sur les modèles d'adsorption.....	134
III.3.2 Détermination de la capacité de fixation du métal à partir des résultats expérimentaux.....	138
III.4 Détermination des constantes de complexation.....	141
III.4.1 Modèle de Rumeau.....	141
III.4.2 Application aux données expérimentales.....	142
III.5 Conclusion.....	145

CHAPITRE 4 APPLICATION DU COUPLAGE ULTRAFILTRATION A LA RECUPERATION SELECTIVE D'IONS METALLIQUES PAR LE CHITOSANE ET LA PEI.....147

IV.1 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	149
IV.2 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$	153
IV.3 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	157
IV.4 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	160
IV.4.1 Influence du pH.....	160
IV.4.2 Influence de la concentration du polymère.....	165
IV.4.3 Influence de la pression.....	169
IV.5 Application du couplage complexation-ultrafiltration à la récupération du cuivre.....	170
IV.6 Conclusion.....	174
 CHAPITRE 5 ETUDE DU COLMATAGE DES MEMBRANES (DIMINUTION DU FLUX DE PERMEAT).....	175
 V.1 Introduction.....	177
V.2 Mécanismes de colmatage.....	177
V.3 Phénomène observé à cause du colmatage : la diminution du flux de perméat.....	179
V.4 Modèles de colmatage.....	181
V.4.1 Corrélation expérimentales.....	181
V.4.2 Modèle des résistances en série.....	181
V.4.3 Modèle de Hermia.....	182
V.4.4 Modèle de Huang.....	183
V.4.5 Modèle de Boerlage.....	184
V.5 Application aux résultats expérimentaux.....	185
V.5.1 Essais avec des solutions de chitosane.....	185
V.5.2 Essais avec des solutions de PEI.....	195
V.6 Conclusion.....	195
 CONCLUSION GENERALE.....	197
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	203
ANNEXES.....	233
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	255

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 La transformation du mercure dans l'environnement

Figure I.2 Le cycle du mercure dans l'environnement

Figure I.3 Classification des séparations membranaires

Figure I.4 Module plan

Figure I.5 Module spiralé

Figure I.6 Module tubulaire

Figure I.7 Module fibres creuses

Figure I.8 Phénomène de polarisation

Figure I.9 Principe du couplage complexation-ultrafiltration

Figure I.10 Structure de la chitine et du chitosane

Figure I.11 Arrangement des chaînes polymériques de la chitine

Figure I.12 Structure de la PEI linéaire (LPEI) et la PEI ramifiée (BPEI)

Figure I.13 Structure de la PEI-MSA, la PEI-ET, la PEI-TU

CHAPITRE 2

Figure II.1 Montage du système d'ultrafiltration

Figure II.2 Schéma du système d'ultrafiltration

Figure II.3 Structure chimique de la membrane de polyéthersulfone

Figure II.4 Evolution du flux de perméat de l'eau à travers les membranes M 10, M 50 et M 100 sous pression de 0 à 2,5 bars

Figure II.5 Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 10 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

Figure II.6 Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 50 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

Figure II.7 Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 100 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

Figure II.8 Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 10 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 3)

Figure II.9 Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 50 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 3)

Figure II.10 Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 100 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 3)

Figure II.11 Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 50 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

Figure II.12 Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 100 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

Figure II.13 Déformation de macromolécules

Figure II.14 Exclusion stérique

Figure II.15 Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 50 en fonction de la concentration en PEI sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 9)

Figure II.16 Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 100 en fonction de la concentration en PEI sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 9)

Figure II.17 Taux de rétention du chitosane en fonction du pH pour les membranes M 50 et M 100 sous une pression de 2 bars ([Chitosane] = 200 mg/L)

Figure II.18 Evolution du flux de perméat à travers les membranes M 50 et M 100 en fonction du pH sous une pression de 2 bars ([Chitosane] = 200 mg/L)

Figure II.19 Taux de rétention de la PEI en fonction du pH pour les membranes M 50 et M 100 sous une pression de 2 bars ([PEI] = 200 mg/L)

Figure II.20 Evolution du flux de perméat à travers les membranes M 50 et M 100 en fonction du pH sous une pression de 2 bars ([PEI] = 200 mg/L)

CHAPITRE 3

Figure III.1 Evolution du taux de rétention du mercure et du flux de perméat en fonction du pH des solutions aqueuses à 25 mg/L de mercure (membrane M 50, pression 2 bars)

Figure III.2 Taux de rétention du mercure en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 50 et M 100, pression 2 bars)

Figure III.3 Diagramme de spéciation du mercure ($[Hg] = 25 \text{ mg/L}$, $[Cl^-] = 160 \text{ mg/L}$, logiciel MEDUSA)

Figure III.4 Taux de rétention du chitosane en fonction du pH ($[Hg] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 25 \text{ mg/L}$, M 50 et M 100, pression 2 bars)

Figure III.5 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[Hg] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 25 \text{ mg/L}$, M 50 et M 100, pression 2 bars)

Figure III.6 Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

Figure III.7 Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.8 Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

Figure III.9 Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.10 Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration de la concentration en Hg et en chitosane ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

Figure III.11 Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration de la concentration en Hg et en chitosane ($[Hg] = 10, 25, 50, 100 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.12 Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

Figure III.13 Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.14 Taux de rétention du mercure en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.15 Taux de rétention du chitosane en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.16 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.17 Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [NaCl] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.18 Spéciation du mercure en fonction de la concentration d'ions chlorure (logiciel MEDUSA)

Figure III.19 Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [NaCl] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.20 Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [NaCl] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.21 Taux de rétention du mercure en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

Figure III.22 Taux de rétention de la PEI en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

Figure III.23 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

Figure III.24 Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en PEI ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI] = 50, 100, 200 mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Figure III.25 Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI] = 50, 100, 200 mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Figure III.26 Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration en Hg et en PEI ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI] = 50, 100, 200 mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Figure III.27 Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$ ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI] = 50, 100, 200 mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Figure III.28 Taux de rétention du mercure en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.29 Taux de rétention de la PEI en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.30 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Figure III.31 Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.32 Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.33 Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Figure III.34 Isotherme de fixation du mercure avec le chitosane

Figure III.35 Isotherme de fixation du mercure avec la PEI

Figure III.36 Log β en fonction du pH (chitosane-mercure)

Figure III.37 Log β en fonction du pH (PEI-mercure)

CHAPITRE 4

Figure IV.1 Taux de rétention du mercure et du zinc par le chitosane ($[\text{Hg}] = [\text{Zn}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{CHT}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.2 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Zn}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{CHT}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.3 Taux de rétention du mercure et du zinc par la PEI ($[\text{Hg}] = [\text{Zn}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.4 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Zn}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.5 Taux de rétention du mercure et du plomb par le chitosane ($[\text{Hg}] = [\text{Pb}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{CHT}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.6 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Pb}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{CHT}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.7 Taux de rétention du mercure et du plomb par la PEI ($[\text{Hg}] = [\text{Pb}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.8 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Pb}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.9 Taux de rétention du mercure et du nickel par le chitosane ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.10 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.11 Taux de rétention du mercure et du nickel par la PEI en fonction du pH ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.12 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.13 Taux de rétention du mercure et du cuivre par le chitosane ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.14 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.15 Taux de rétention du mercure et du cuivre par la PEI ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.16 Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.17 Taux de rétention du mercure et du cuivre par le chitosane ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 25, 50, 100, 200 mg/L, pH = 5,5, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.18 Evolution du flux de perméat ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 25, 50, 100, 200 mg/L, pH = 5,5, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.19 Taux de rétention du mercure et du cuivre par la PEI ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 25, 50, 100, 200 mg/L, pH = 6, M 100, p = 2 bars)

Figure IV.20 Evolution du flux de perméat ($[Hg] = [Cu] = 25 \text{ mg/L}$, $[PEI] = 25, 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, $pH = 6$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Figure IV.21 Rétention du mercure et du cuivre ($[Hg] = [Cu] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 200 \text{ mg/L}$, $pH = 5,5$, $M 100$, $p = 0,5, 1, 1,5, 2 \text{ bars}$)

Figure IV.22 Evolution du flux de perméat ($[Hg] = [Cu] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = [PEI] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 0,5, 1, 1,5, 2 \text{ bars}$)

Figure IV.23 Isotherme de fixation du cuivre avec le chitosane

Figure IV.24 Isotherme de fixation du cuivre avec la PEI

CHAPITRE 5

Figure V.1 Volume de perméat en fonction du temps de filtration (solution chitosane-mercure, $M 100$, $p 2 \text{ bars}$, $pH 5,5$)

Figure V.2 Blocage complet

Figure V.3 Blocage standard

Figure V.4 Blocage intermédiaire

Figure V.5 Filtration sur gâteau

Figure V.6 Volume de perméat en fonction du temps de filtration des solutions chitosane-mercure en présence de sel ($M 100$, $p 2 \text{ bars}$, $pH 5,5$)

Figure V.7 Blocage complet

Figure V.8 Blocage standard

Figure V.9 Blocage intermédiaire

Figure V.10 Filtration sur gâteau

Figure V.11 Volume de perméat en fonction du temps de filtration des solutions binaire en métaux (M 100, p 2 bars, pH 5,5)

Figure V.12 Blocage complet

Figure V.13 Blocage standard

Figure V.14 Blocage intermédiaire

Figure V.15 Filtration sur gâteau

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 Les principaux pays producteurs de mercure en 2000

Tableau I.2 Consommation mondiale du mercure en 2000

Tableau I.3 Caractéristiques physico-chimique du mercure

Tableau I.4 Polymères utilisés pour le couplage complexation-ultrafiltration

CHAPITRE 3

Tableau III.1 Taux de rétention et flux de perméat (J) lors de l'ultrafiltration des solutions de mercure en présence de chitosane ou de PEI

Tableau III.2 Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

Tableau III.3 Constante de complexation mercure-chitosane pour différentes concentrations en mercure et en chitosane (pH 5,5)

Tableau III.4 Constante de complexation mercure-PEI pour différentes concentrations en mercure et en PEI (pH 6)

CHAPITRE 4

Tableau IV.1 Facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ avec le chitosane ou la PEI

Tableau IV.2 Facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI

Tableau IV.3 Facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI

Tableau IV.4 Facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI

Tableau IV.5 Résultats des différents essais d'ultrafiltration des mélanges binaires en présence du chitosane ou de la PEI

Tableau IV.6 Facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI en fonction des concentrations en macromolécules

Tableau IV.7 Taux de rétention du cuivre en présence de chitosane ou de PEI ([Cu] = 25 mg/L, [macroligand] = 200 mg/L, M 100, p 2 bars)

Tableau IV.8 Flux de perméat en présence de chitosane ou de PEI ([Cu] = 25 mg/L, [complexant] = 200 mg/L, M 100, p 2 bars)

CHAPITRE 5

Tableau V.1 Constantes de blocage

Tableau V.2 Divers types de blocage définis à partir de modèle Hermia

Tableau V.3 Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Tableau V.4 Indice de colmatage

Tableau V.5 Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Tableau V.6 Indice de colmatage

Tableau V.7 Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Tableau V.8 Indice de colmatage

LISTE DES SYMBOLES

A	constante de blocage (1/s)
A_o	surface de membrane (m^2)
a	constante caractéristique du couple polymère-solvant à une température donnée
B	constante de blocage (1/s)
B_m	perméabilité du milieu membranaire (m^2)
B_1	coefficient de la loi de Van't Hoff pour des solutions infiniment diluées
B_2	coefficient de correction pour une solution non idéale
B_3	coefficient de correction pour une solution non idéale
C	concentration en soluté (kg/m^3)
C	constante de blocage (1/s)
C_b	concentration de la solution (kg/m^3)
C_{eq}	concentration résiduelle en solution d'équilibre (mg/L)
C_o	concentration en soluté dans la solution (kg/m^3)
C_o	concentration initiale de métal (mg/L)
C_p	concentration en soluté dans le perméat (kg/m^3)
C_m	concentration en soluté à la surface de la membrane (kg/m^3)
C_x	concentration de soluté dans la couche limite, à la cote x (kg/m^3)
D	coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane-solution (m^2/s)
D_o	diamètre initial des pores (m)
d_c	diamètre des capillaires (m)
d_p	diamètre moyenne de membrane (m)
d_g	diamètre moyen des grains (m)
f'	fraction de soluté dans la solution qui a participé au dépôt
H	épaisseur de la membrane (m)
h_k	constante de Kozeny
I	indice de colmatage
J	densité de flux de perméat (m/s)
J_o	flux de perméat initial (m^3/s)
J_v	flux de perméat (m^3/s)
j	constante, fonction des caractéristiques du fluide ainsi que des conditions opératoires

K	coefficient de transfert de matière (m/s)
K	constante caractéristique du couple polymère-solvant à une température donnée
K_a	surface bloquée par unité volume de perméat (1/m)
K_b	surface bloquée par unité volume de perméat (1/m)
K_c	surface de gâteau par unité volume de perméat (1/m)
k	constante de filtration
k_B	constante de Boltzmann (J/K)
L	épaisseur du milieu filtrant (m)
L	concentration du polymère (mole/L)
M	masse d'adsorbant (g)
M	concentration du métal (mole/L)
M_w	masse moléculaire du soluté polymère supposé isomoléculaire (g/mol)
m_s	masse solide déposée dans les pores par unité de volume de perméat (kg/m^3)
N	nombre total de pores dans la membrane
N	degré de polymérisation (%)
n	constante de filtration
n	rapport stœchiométrique du métal et du polymère
ΔP	pression appliquée sur la membrane (Pa)
Q	débit instantané de filtrat (m^3/s)
q	concentration du polluant dans le solide (mg/g)
q_m	capacité d'adsorption maximale (mg/g)
q_{eq}	concentration de métal dans la phase solide (mg/g)
R	la rétention du métal
R_0	rayon de l'entrée du pore (m)
R_c	résistance du gâteau de filtration (1/m)
R_F	rayon de giration de Flory (m)
R_r	ratio résistance hydraulique du gâteau et de la résistance initiale
R_m	résistance due à la membrane (1/m)
R'	résistance spécifique de la couche (m/kg)
r_p	taille de pore (m)
S	surface totale de la membrane (m^2)
S	facteur de séparation
u_0	vitesse initiale de fluide (m/s)
T	température (K)

TR	taux de rétention (%)
t	temps (s)
V	volume (m ³)
V _{po}	volume total initial des pores cylindriques (m ³)
Δx	épaisseur de membrane (m)
α	degré de protonation
β	degré de neutralisation
β _n '	constante de formation des complexes
ε	porosité de membrane
τ	tortuosité
ρ _s	densité de la masse solide piégée dans les pores (kg/m ³)
δ	épaisseur effective de membrane (m)
δ	épaisseur de la couche de polarisation (m)
μ	viscosité du fluide (N.s/m ²)
η	viscosité du fluide (N.s/m ²)
φ	constante de Kirkwood-Riseman (2,8.10 ²³)

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution récente des normes de rejets industriels, notamment dans le domaine des effluents métallifères, a conduit au développement de nouveaux procédés de traitement. Ces normes sont particulièrement contraignantes pour les métaux lourds comme le mercure, le cadmium, le plomb (Directive n° 76/464/CEE du 4 mai 1976, Directive Cadre 2000 60 CE) ... La future Loi sur l'Eau imposera vraisemblablement des contraintes encore plus drastiques sur les rejets admissibles au milieu aquatique. Depuis les années 80 la précipitation des hydroxydes métalliques a été largement privilégiée. La mise en œuvre de nouveaux procédés visant à réduire ou à supprimer tout rejet liquide est préconisée. Parmi ces nouveaux procédés alternatifs aux procédés conventionnels de précipitation ou à l'usage de résines échangeuses d'ions, l'utilisation de matériaux d'origine biologique (biosorption) a été largement étudiée. Parmi ces nouveaux matériaux adsorbants figure les biomasses fongiques, algales, ainsi que des biopolymères issus de ces supports (chitine, chitosane, alginate ...). Les propriétés complexantes ou d'échange d'ions de ces matériaux permettent d'expliquer l'intérêt de la communauté scientifique pour l'utilisation de ces nouveaux matériaux adsorbants. Ils constituent par ailleurs des matériaux renouvelables, biodégradables et donc biocompatibles avec l'environnement : cela s'inscrit dans une démarche de développement durable.

Le Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) a développé depuis une quinzaine d'années une gamme d'adsorbants dérivant du chitosane (Jansson-Charrier et coll., 1996 ; Dambies et coll., 2000 ; Guibal, 2004). Le chitosane est un biopolymère, portant des fonctions aminées primaires, issu principalement du traitement de carapaces de crustacés. La présence de ces fonctions aminées explique la forte réactivité du chitosane pour les métaux qui peuvent être piégés par complexation (doublet électronique libre de l'azote) en milieu proche de la neutralité (cations) ou par attraction électrostatique (échange d'ions) en milieu acide (la protonation des fonctions aminées favorise la fixation des anions). La versatilité physique (conditionnement du biopolymère sous des formes aussi variées que membranes, billes de gel, fibres, fibres creuses) et chimique (greffage de groupements fonctionnels spécifiques tels que sulfure, acide carboxylique ...) a permis de mettre au point des matériaux présentant des performances de fixation sélective de métaux tels que : uranium, molybdate, vanadium, cuivre, platine, palladium, or, mercure, cadmium ...

Après avoir utilisé les propriétés adsorbantes du chitosane (à l'état solide) la possibilité de mettre en solution le biopolymère en milieu acide a conduit à développer son utilisation à l'état liquide. Le biopolymère peut être utilisé dans des procédés de coagulation-floculation

(matières minérales, ou organiques, colloïdales ; substances dissoutes telles que colorant ou acide humique ...) (Roussy et coll., 2004). Les propriétés de complexation du chitosane vis-à-vis des métaux peuvent également s'exprimer ~~en~~ en solution. Le couplage complexation (ou échange d'ions) et filtration sur membrane constitue une combinaison d'opérations unitaires séparatives permettant d'assurer la rétention de substances dissoutes. La taille des "complexes" (macromolécule-substrat) conditionne le choix des membranes séparatives : le couplage coagulation-floculation peut nécessiter l'utilisation de membranes de microfiltration voire d'ultrafiltration. Dans le cas des métaux le complexe macromolécule-ion métallique requière l'utilisation de membranes d'ultrafiltration. On parle généralement du couplage complexation-ultrafiltration.

Cette contribution a porté sur l'étude des interactions entre le chitosane et le mercure. L'ambition de ce travail est limitée à l'évaluation de la faisabilité en régime statique du couplage complexation-ultrafiltration. Il n'a pas vocation à optimiser le procédé d'ultrafiltration pour une application directe au milieu industriel (régime dynamique). Ainsi le matériel utilisé s'est limité à la mise en œuvre d'une cellule de type AMICON.

Après avoir étudié la rétention du biopolymère (sans ion métallique) en considérant l'effet de la pression, de la concentration et plus particulièrement du pH, l'étude s'est poursuivie sur l'effet de ces mêmes paramètres en présence du couple chitosane-mercure. L'influence du ratio molaire macroligand/métal a été également évaluée au pH optimal, et ces résultats ont été utilisés pour quantifier la constante de complexation. Les effluents industriels sont généralement des solutions multi-composants. C'est donc naturellement que l'étude a été poursuivie sur des solutions mixtes Hg/Zn, Hg/Pb, Hg/Ni et Hg/Cu. L'objet de cette partie était d'évaluer la possibilité d'utiliser ce procédé pour une séparation sélective de ces métaux : en fixant plus particulièrement les conditions de pH.

Afin d'évaluer l'intérêt potentiel du chitosane en couplage complexation-ultrafiltration les expériences précédentes ont été également menées sur la polyéthylèneimine (PEI). Ce polymère synthétique ramifié est caractérisé par la présence de groupements fonctionnels amine (primaires, secondaires, tertiaires) dont les potentialités se rapprochent de celles du chitosane. Le greffage de PEI sur le chitosane a d'ailleurs été étudié au sein du LGEI pour augmenter la densité volumétrique des sites aminés de fixation (Ruiz M. et coll., 2002 ; Chassary et coll., 2004 ; 2005). Cette étude permet ainsi de comparer les comportements et

performances de ces deux matériaux (naturel et synthétique) (Juang et coll. 2000). Le travail se conclut par une étude des phénomènes de colmatage.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Métaux Lourds et Traitements d'effluents Métallifères

On appelle, en général, "métaux lourds" les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm^3 . Parmi ces éléments, le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le cobalt et le manganèse sont les plus représentatifs. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

I.1 Le mercure

Le mercure est par importance le 67^{ème} élément constituant l'écorce terrestre qui en contient $8,5 \cdot 10^{-6} \%$. Son symbole chimique Hg vient du latin hydragyrum, qui signifie argent liquide en raison de son aspect brillant et de son état liquide dans les conditions normales de température et de pression.

Le mercure, connu dans l'Antiquité, était déjà utilisé comme agent d'extraction dans l'exploitation des métaux (amalgamation). Les régions d'exploitation se situent dans des zones de forte activité volcanique comme l'Espagne (mine Almaden), la Russie, la Chine.

Les principaux producteurs de mercure, d'après le Groupe de Consultation Internationale sur la Statistique des Métaux non ferreux sont notés dans le Tableau I.1. La production totale de mercure, en 2000, a été de 2320 tonnes.

Tableau I.1 Les principaux pays producteurs de mercure en 2000

Pays	Production (%)
Espagne	48
Kirghiztan	27
Algérie	9
Chine	9
Finlande	3
Autres pays	4

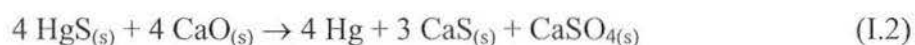
La production de mercure diminue progressivement (3171 tonnes en 1995 pour 2320 tonnes en 2000) (Groupe de Consultation Internationale sur la Statistique des Métaux non ferreux).

Le Tableau I.2 donne un exemple de la consommation annuelle en mercure (données statistiques 2000, Agence française de sécurité sanitaire environnementale).

Tableau I.2 Consommation mondiale du mercure en 2000

Consommation en 2000 (tonnes) UE	Consommation en 2000 (tonnes) Monde
Amalgames dentaires : 70	Amalgames dentaires : 272
Industrie du chlore : 95	Industrie du chlore : 797
Batteries : 15	Batteries : 1081
Autre usages : 50	Extraction de l'or et de l'argent : 650

Le minerai principal est le cinabre HgS. Il était utilisé plusieurs siècles avant Jésus-Christ comme produit colorant (vermillon) dans les teintures et peintures. Le mercure, à partir de HgS, est obtenu par le procédé suivant :



Le mercure était autrefois utilisé dans la fabrication des miroirs. Paracelse, médecin naturaliste suisse (1493-1541), l'introduisit dans ses préparations médicales (traitement de la syphilis). En 1643, Torricelli utilisa le mercure dans son baromètre et en 1720, Fahrenheit

l'utilisa dans son thermomètre. En 1799, Howard découvrit le fulminate de mercure, produit essentiel dans la fabrication des détonateurs, dont l'usage s'est poursuivi jusqu'à récemment.

I.1.1 Les propriétés du mercure

Les caractéristiques physico-chimiques du mercure (Sancho Martinez J. et coll.,1993), sont reportées Tableau I.3 :

Tableau I.3 Caractéristiques physico-chimiques du mercure

Caractéristiques physico-chimiques du mercure	
Masse volumique (g/cm ³) à 25°C	13,55
Température de fusion (°C)	- 38,37
Température d'ébullition (°C)	356,59
Conductivité thermique W/(cm.K) à 25°C	0,083
Enthalpie massique de fusion (J/g)	11,67
Capacité thermique massique (J/(g.°C))	0,1388
Tension superficielle (N/m) à 25°C	0,445
Enthalpie massique de vaporisation (J/g)	289,76
Symbole	Hg
Masse molaire (g)	200,59
Numéro atomique	80
Période	6
Groupe	II B
Valences	2,1, et 0
Potentiel de réduction ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$) (V)	0,8
Electronégativité (V)	1,9
Rayon atomique (m)	$1,57 \cdot 10^{-10}$
Rayon ionique (m)	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante. Soumis à une agitation forte il se divise en fines gouttelettes. A l'air sec, le mercure ne s'oxyde pas. On peut distinguer les composés à base de mercure en deux familles : le mercure métallique ou inorganique (sous forme liquide, gazeuse, ionique) et le mercure organique. En milieu oxydant, le mercure

La spéciation du mercure est un paramètre critique pour l'évaluation de la toxicité du composé et pour la compréhension de ses interactions avec les organismes vivants (et en particulier pour prévoir son impact sur leur activité biologique). La spéciation du mercure influence :

- le potentiel de contamination
- le transport dans les organismes et dans la nature (cycle du mercure)
- la toxicité
- l'accumulation dans les organismes vivants

The diagram illustrates the biogeochemical cycle of mercury (Hg) between the Atmosphere and the Geosphere. A horizontal line separates the two environments.

Atmosphere:

- Species shown: CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, Hg^{2+} , and Hg^0 .
- Processes:
 - CH_3Hg^+ and $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ are shown with arrows pointing down to the Geosphere.
 - Hg^{2+} and Hg^0 are shown with arrows pointing up to the Atmosphere.
 - There is a double-headed arrow between Hg^{2+} and Hg^0 in the atmosphere.

Geosphere:

- Species shown: CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, Hg^{2+} , Hg^0 , and HgS .
- Processes:
 - CH_3Hg^+ and $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ are shown with arrows pointing up to the Atmosphere.
 - Hg^{2+} and Hg^0 are shown with arrows pointing down to the Geosphere.
 - There are double-headed arrows between CH_3Hg^+ and $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, and between Hg^{2+} and Hg^0 in the geosphere.
 - HgS is shown with an arrow pointing up to Hg^{2+} .
 - $\text{Inorg. \& Org. Complexes}$ are shown with an arrow pointing up to Hg^{2+} .

Transfer to Biota:

- An arrow points from CH_3Hg^+ in the Geosphere to "Fish, Shellfish, etc."

Le cycle du mercure dans l'environnement est présenté sur la Figure I.2 (Mason et coll., 1994).

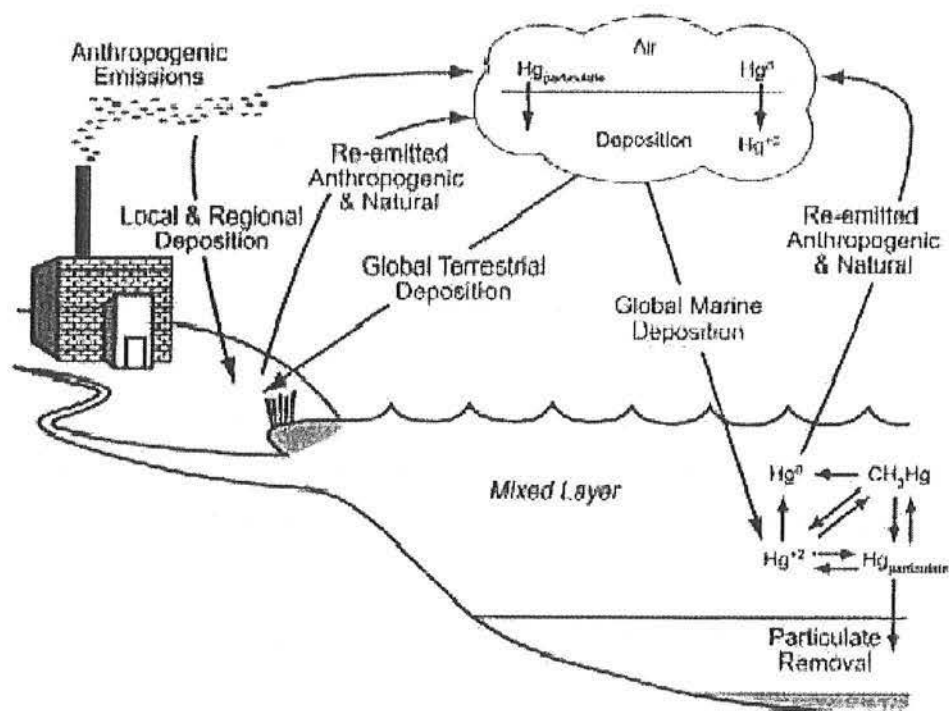


Figure I.2. Le cycle du mercure dans l'environnement

I.1.2 L'usage du mercure

Cette section rapporte de manière non exhaustive les principaux usages du mercure :

- l'électrolyse de NaCl (procédé de moins en moins utilisé en raison de son impact environnemental) avec une cathode en mercure métal qui amalgame le sodium pour produire du chlore gazeux
- les appareils électriques (tubes à vide, lampes fluorescentes, commutateurs électriques, rectificateurs)
- la catalyse (production d'uréthane, de chlorure de polyvinyle, de quelques plastiques (sous forme $HgCl_2$) et d'anthraquinone).

Dans ces différentes applications, le mercure est récupéré en fin de procédé pour être réutilisé. Dans certains procédés ou techniques, listés ci-dessous, le mercure est consommé (ou perdu par dispersion) :

- l'agriculture (insecticides, fongicides, bactéricides et pesticides)
- la peinture (le mercure a été utilisé sous forme de sulfate mercurique comme pigment pour la peinture, les matières plastiques et le papier)

- les produits pharmaceutiques (les quantités de mercure et de ses dérivés encore utilisés sont très faibles) : antisyphilitique (sous forme de calomel HgCl_2), antiseptique externe (sous forme d'iodure mercurique HgI_2), crème cutanée pour blanchir (sous forme de mercure d'ammonium)
- les amalgames, à usage dentaire principalement
- les batteries sèches de longue durée et de petite taille (oxyde de mercure, amalgame de zinc)
- d'autres usages comme les thermomètres, les baromètres, les pompes à vide, la métallurgie de l'or et de l'argent (où le mercure est partiellement récupéré), la photographie
- la fabrication des poudres détonantes et des amorces utilisées par les artificiers pour la mise à feu des explosifs (sous forme de fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{CNO})_2$).

Le mercure dans l'environnement peut provenir de sources naturelles et anthropogéniques. Le mercure « naturel » présent dans la croûte terrestre est soumis à des échanges avec l'atmosphère : ce transfert vers l'atmosphère est la première étape du cycle du mercure dans l'environnement. L'EPA (Environmental Protection Agency, U.S.A.) a estimé, en 1997, la quantité totale de mercure dans l'atmosphère à 5500 tonnes. Aux Etats-Unis, l'EPA a estimé la quantité de mercure dispersé dans l'atmosphère à 158 tonnes, soit 3% du mercure total dans le monde présent dans l'atmosphère essentiellement d'origine anthropogénique.

En France, l'essentiel de la pollution liée au mercure est du à des rejets industriels dans les fleuves par des entreprises des secteurs de la métallurgie et de la chimie. Les rejets de mercure dans les eaux résiduaires s'élevaient à 341,8 kg/an selon le recensement portant sur les 17 plus grandes entreprises mettant en œuvre des produits mercuriels (Miquel, 2001).

Le rejet du mercure dans le milieu aquatique peut provoquer une bio-accumulation (phénomène de concentration du mercure dans les organismes vivants). L'une des principales voies permettant l'entrée du mercure dans la chaîne alimentaire s'effectue par ingestion du méthyl-mercure (forme organo-métallique du mercure), notamment par les organismes inférieurs et les poissons. Cette voie a été notamment à l'origine de la catastrophe de Minamata au Japon dans les années 1950.

Différentes méthodes existent pour limiter la dispersion du mercure dans l'environnement parmi lesquelles :

- la réduction d'exploitation des mines du mercure et de consommation des matériaux pouvant générer des rejets de mercure
- la substitution des produits et des procédés contenant ou utilisant le mercure
- le contrôle (incluant la gestion) et le traitement des rejets de mercure

1.1.3 La toxicité du mercure

La toxicité du mercure est liée à ses propriétés intrinsèques. Le mercure est un métal très réactif. Il peut se lier, dans l'organisme, aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines) et modifier leur structure ou inhiber leur activité biologique. Les deux voies principales de pénétration du mercure dans l'organisme sont l'inhalation et l'ingestion (la nourriture). L'absorption cutanée est beaucoup moins fréquente et ne survient qu'à la suite d'intoxications accidentelles.

Le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. L'intoxication par le mercure s'appelle l'hydrargie ou hydrargyrisme, caractérisée par des lésions des centres nerveux se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution, des troubles psychiques. Le mercure est néphrotoxique (agissant sur les reins) et neurologique (agissant sur le système nerveux) (Graeme et coll., 1998). El-Safty et coll. (2003) ont mis en évidence des affections rénales sur des travailleurs d'une usine de lampes fluorescentes. Stier et coll. (1998) rapportent des affections mentales (instabilité émotionnelle) liées à une intoxication par le mercure. Bernard et coll. (2001) ont étudié des cas d'autisme touchant des enfants, dus à priori à la présence de composés mercuriels dans des vaccins.

Le mercure se caractérise par une extrême volatilité. Sous forme de vapeur, le mercure peut être inhalé et entraîner de sérieux problèmes pulmonaires (Solis et coll., 2002). Par l'action de la catalase présente dans les globules rouges, le mercure est alors transformé en ions mercurique, qui passent dans le sang et se combinent très facilement avec d'autres composés organiques ou minéraux.

Il y a un demi siècle le cas de Minamata au Japon a défrayé la chronique. Les troubles ont affecté plus particulièrement les familles de pêcheurs par bio-accumulation causant des malformations chez les nouveaux-nés et des dysfonctionnements du système nerveux (Powell, 1991 ; Harada, 1995). Il a été rapporté que la présence de mercure dans le sang est liée à la

consommation de poissons contaminés par le mercure (Dantzig, 2003). Sugg et coll. (1995) évoquent des effets mutagènes liés au mercure.

Le mercure est considéré comme responsable d'altérations du système de reproduction humaine. Certaines études ont montré que le mercure provoque l'infertilité, l'avortement spontané, le cancer d'organes reproductifs chez la femme (Sharara et coll., 1998). Une étude récente a montré que la présence du mercure dans le sperme est associée à des altérations morphologiques et d'activités du sperme (Choy et coll., 2002). La présence de mercure dans le sang accroît significativement les risques d'infertilité (Choy et coll., 2002 b).

La Guyane française est fortement contaminée par le mercure (Agence française de la sécurité sanitaire environnementale, 2004). L'exploitation de l'or en Guyane, depuis plus de 100 ans, a pollué massivement l'environnement par le mercure utilisé par les orpailleurs. Dès 1993, l'Institut de Veille Sanitaire (InVS) et l'Institut national de la santé et de la recherche médicale (INSERM) ont effectué plusieurs études épidémiologiques qui ont mis en évidence les effets neurotoxiques chez les populations amérindiennes du Haut-Maroni, fortes consommatrices de poissons pollués par le mercure. De multiples travaux ont d'ores et déjà été conduits pour qualifier l'impact environnemental et sanitaire de cette pollution par le CNRS, l'IRD, la DIREN de Guyane, l'InVS, le BRGM.

I.1.4 La réglementation

Du fait de la gravité des effets du mercure sur la santé et des contaminations de l'environnement, des réglementations ont été adoptées, visant à limiter les émissions et réduire les usages.

Les concentrations limites de mercure, quoique très variables, sont les suivantes (Sancho Martinez J. et coll., 1993) :

- les personnels opérant dans une zone à risque « Hg » ne doivent pas être exposés à une atmosphère contenant plus de $0,01 \text{ mg/m}^3$ (sous forme d'alkyle), $0,05 \text{ mg/m}^3$ (sous forme de vapeur), $0,1 \text{ mg/m}^3$ (dans des sels inorganiques ou d'autres composés)
- pour une exposition continue de 24 heures il convient de ne pas exposer le personnel à une concentration supérieure à $0,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$

- les limites conseillées dans l'eau potable varient en fonction des Etats. Aux Etats-Unis le seuil limite est de 0,002 mg/L. En 1995, l'EPA a fixé à 0,0018 $\mu\text{g/L}$ du mercure le critère de qualité de l'eau pour la protection de la santé humaine. La France limite la concentration maximum du mercure à 1 $\mu\text{g/L}$ pour l'eau potable (Normes françaises pour la qualité de l'eau potable-Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 modifiée)
- dans les aliments, on ne tolère que des quantités très faibles : 0,5-1 ppm en masse dans le poisson, 0,05-0,1 ppm dans les fruits et légumes.

En l'état actuel des connaissances, les experts de l'Agence française de la sécurité sanitaire environnementale ont estimé que la Dose Hebdomadaire Tolérable Provisoire (DHTP) fixée par l'OMS pouvait être retenue comme valeur de référence toxicologique, soit 3,3 μg de méthyl mercure/kg de poids corporel/j et 5 μg de mercure total/kg de poids corporel/j.

La directive 1999/29 CE précise la liste des substances indésirables, des teneurs maximales autorisées pour certains éléments (traces métalliques) tels que As, Pb, Hg et Cd.

I.2 Les techniques de traitement des métaux lourds

L'élimination des métaux lourds en solution diluée peut recourir à des techniques très diverses selon que l'on s'intéresse uniquement à l'épuration de la solution et/ou à la concentration et à la séparation des différents éléments métalliques dans le but de les recycler. Les techniques les plus employées sont présentées ci-après.

I.2.1 La précipitation

La précipitation chimique est un procédé de transformation des substances solubles en formes insolubles par l'ajout d'un réactif précipitant. C'est une des techniques les plus utilisées pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

La précipitation des hydroxydes

Dans cette technique, les effluents contenant les métaux lourds sont traités par ajout de soude ou de chaux. Le pH de l'eau contaminée est ajusté pour permettre la précipitation des hydroxydes. La plage optimale de pH est déterminée en fonction des produits de solubilité.

La précipitation des hydroxydes est une technique simple à mettre en œuvre, et qui est largement utilisée dans le milieu industriel. Néanmoins, il faut tenir compte du caractère amphotère de la plupart des hydroxydes métalliques.

- * Dans le cas de solutions contenant plusieurs métaux, le traitement peut nécessiter plusieurs étapes. La présence d'agent complexant gêne la précipitation (formation de complexes solubles). Ce traitement génère des boues (transfert de phase du polluant) qu'il faut déshydrater puis éliminer. Cette dernière contrainte est la plus pénalisante.

La précipitation des carbonates

La précipitation des carbonates est une technique efficace et alternative à la précipitation des hydroxydes. Cette technique peut être réalisée en utilisant le carbonate de sodium.

Parmi les principaux avantages de la précipitation par les carbonates par rapport à la précipitation par les hydroxydes on peut citer:

- meilleure efficacité à des pH faibles
- plus grande facilité de traitement des précipités

Contrairement à la précipitation par les hydroxydes, cette technique est peu appropriée dans le cas du nickel et du zinc (Patterson et coll. 1977). Le traitement du cadmium et du plomb par cette technique est plus rentable et permet d'atteindre des concentrations résiduelles plus faibles. Une étude de précipitation du mercure dans des effluents issus de l'industrie papetière a été réalisée par Wirojanagut et coll. (2004). L'efficacité obtenue atteint 67%, pour $2 < \text{pH} < 7$.

La précipitation des sulfures

Il existe deux procédés de précipitation des sulfures (US EPA 1980) :

- précipitation par les sulfures solubles
- précipitation par les sulfures insolubles

La différence de ces procédés est la manière d'introduire les ions sulfure dans la solution à traiter. Dans le premier cas, les sulfures utilisés sont Na_2S et NaHS . Dans la précipitation par

les sulfures insolubles, FeS (très faiblement soluble) est introduit dans la solution. L'ajout de sulfures sous cette forme permet de minimiser l'émission d'hydrogène sulfuré.

Les avantages de la précipitation des sulfures sont :

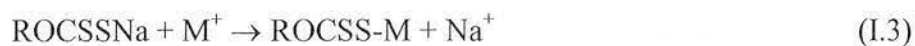
- la récupération élevée du métal
- la cinétique de la réaction
- la possibilité de séparation sélective
- la faible sensibilité à la présence d'agents complexants
- le volume des précipités plus faible par rapport à la précipitation par les hydroxydes

Les limitations de cette technique sont la toxicité des sulfures et la nécessité de traiter l'excès avant le rejet au milieu naturel. En France, cette technique n'est pas utilisée.

Sten et Forsling (2000) ont étudié la précipitation du plomb. Al-Tarazi et coll. (2004) ont développé un modèle mathématique qui permet de prévoir la précipitation des sulfures métalliques par ajout d'hydrogène sulfuré en fonction des différents paramètres opératoires (pH, concentration métallique ...).

La précipitation des xanthates

Dans cette technique, les ions métalliques sont échangés par les ions sodium du xanthate pour former un complexe insoluble. Cette technique est développée par le DoA (Department of Agriculture, USA) (Wing et coll., 1978). Le xanthate est un composé organique sulfoné. Le processus de la précipitation du xanthate peut s'écrire :



avec M^+ et M^{2+} des cations mono et divalents respectivement. Il faut noter aussi que cette technique est réalisée à pH élevé (milieu basique).

Les principaux avantages de cette technique par rapport à la précipitation des hydroxydes sont :

- la récupération plus élevée du métal

- la faible sensibilité aux fluctuations des valeurs de pH
- la faible sensibilité à la présence d'agent complexant
- la possibilité de récupération sélective des métaux

La principale limitation de cette technique est liée au coût de traitement, en particulier pour des concentrations élevées en métaux (par exemple supérieures à 100 mg/L).

Wing (1974) a montré la faisabilité de ce procédé pour le traitement d'effluents chargés en mercure pour des solutions de pH compris entre 3 et 11. Plus récemment, Chaudari et Tare (1999) ont utilisé ce procédé pour la récupération du mercure et du cuivre sélectivement vis-à-vis du cadmium et du nickel à pH acide (entre 3 et 7).

Le procédé combiné

En général, le traitement du métal se fait en utilisant une combinaison de techniques de précipitation. Pour un agent précipitant donné, la précipitation est généralement effectuée à un pH fixé : la précipitation des hydroxydes est possible pour des pH supérieurs à 6, alors qu'en milieu acide seule la précipitation des sulfures est possible (éventuellement par les xanthates). Pour améliorer la performance de la technique de précipitation pour le traitement des métaux lourds, plusieurs études ont été orientées vers la synthèse de nouveaux agents précipitants. Esalah et coll. (2000) ont synthétisé un composé, le di-(n-octyl) phosphinate de sodium, pour le traitement d'effluents chargés en plomb. Ils ont identifié les principaux paramètres contrôlant les performances de précipitation (pH, concentration en chlorure, concentration en calcium) et proposé un modèle. Matlock et coll. (2001) se sont intéressés au traitement du mercure et du plomb, par le 1,3-benzènediamidoéthanethiol (BDETH₂). Ce nouveau produit permet de former des précipités stables avec Pb et Hg dont la récupération excède 90 % pour $4 < \text{pH} < 6$.

I.2.2 La coagulation/floculation

Cette technique fait appel aux propriétés de certains réactifs (les coagulants-floculants) de former des agrégats (ou flocs) en présence de colloïdes, ou d'ions (organiques ou minéraux). Cette technique a été appliquée par Subbiah et coll. (2000) pour la récupération du zinc en milieu acide, présent dans des effluents industriels. Cette étude comprend une approche

économique du procédé. Le coût d'estimation pour le traitement du zinc est de 0,26 Dollar US par mètre cube d'effluents. Khalil et Aly (2001) ont utilisé des coagulants portant des fonctions acrylamide.

L'électrocoagulation a été utilisée par Adhoum et coll. (2004) pour la récupération du cuivre(II), du zinc(II) et du chrome(VI). Cette technique est particulièrement efficace pour des solutions de pH compris entre 4 et 8. Kumar et coll. (2004) ont également montré la faisabilité de ce procédé pour le traitement d'effluents arséniés (As(III) et As(V)).

I.2.3 La flottation

Cette technique repose sur l'emploi de tensioactifs. Elle est particulièrement indiquée pour le traitement de grands volumes d'eaux faiblement à moyennement chargées. Il est, de plus, souvent bénéfique d'associer coagulation et flottation (Gouchet, 1990). Cette technique est principalement appliquée dans les procédés de concentration de l'industrie minière (hydrométallurgie).

Pour des concentrations entre 1 et 1000 mg/L de Cu, Zn, Hg, Cd et Pb, la flottation est plus économique que la précipitation à la chaux (Gouchet, 1990 ; Peters et coll., 1985). Zamboulis et coll. (2004) ont appliqué la flottation pour la récupération du cuivre, du zinc et du chrome(VI). Ils ont combiné la flottation avec l'adsorption en utilisant des zéolithes et des agents tensioactifs comme le dodécyl sulfate de sodium, la dodécylamine et le bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium.

I.2.4 L'extraction liquide-liquide

Cette technique est très employée en hydrométallurgie pour le traitement d'effluents métallifères concentrés (lixiviats). Un solvant organique non miscible à l'eau est ajouté à la solution. L'affinité chimique (liée à des propriétés de solvation, d'échange d'ions ou de complexation) permet de transférer le soluté (ions métallifères) de la phase aqueuse vers la phase organique. Ce procédé permet de séparer le métal cible (ou les métaux cibles) des autres constituants de la solution et de les concentrer dans la phase organique. La phase organique peut être ensuite régénérée par une étape de stripping (phase aqueuse à un autre pH) afin de ré-extraire les métaux en assurant une nouvelle étape de concentration.

Le cadmium, le nickel, le cuivre, le zinc peuvent être extraits avec des solvants spécifiques. Ces extractants sont acides, basiques (amines primaires, secondaires, tertiaires surtout), chélatants ou neutres (Casas et coll., 1986 ; Petersen et coll., 1981). Woller et coll. (1996) ont travaillé sur l'extraction de différents métaux lourds (Cu, Cr, Cd, Ni, Zn, Pb) en utilisant des produits commerciaux tels que les quinolines (LIX26) et les oximes (LIX84).

L'étude de l'extraction du chrome(VI) en milieu acide a été réalisée par Senol (2004).

7. L'Alamine 336 et l'Aliquat 336 ont été utilisés comme agents extractants. Shilimkar et coll. (2004) ont montré qu'il était possible de séparer sélectivement l'aluminium(III) et d'autres métaux lourds (Zn, Cd, Hg, Pb, Cu, Cr(VI), Co). Cette séparation a été effectuée en utilisant la n-octylaniline.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants ce qui en limite l'utilisation pour la récupération de métaux valorisables pour des raisons environnementales (relative toxicité de ces produits) et économiques (coûts élevés de ces réactifs spécifiques). De nouveaux procédés ont été récemment développés afin d'éviter la perte de ces composés. Les procédés consistent à immobiliser les extractants dans des résines ou sur des membranes (planes, fibres creuses) (Prakorn et coll., 2004 ; Campderros et coll., 1998).

1.2.5 L'échange d'ions

La génération actuelle d'échangeurs d'ions est constituée de résines synthétiques qui se présentent généralement sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre 0,3 et 1,2 mm.

L'échange d'ions est en théorie un excellent procédé de concentration et de purification de solutions diluées. Par percolation des solutions sur des colonnes de résines convenablement choisies en fonction du milieu considéré, on peut fixer préférentiellement certains ions. La régénération des résines, par une solution éluante, permet de récupérer les ions métalliques à plus forte concentration. L'objectif du procédé est alors de favoriser la pré-concentration des métaux préalablement à l'utilisation d'autres procédés.

Cette technique non destructive permet de diminuer le volume des effluents. De plus, placée dans une chaîne de traitement, elle permet de réduire la taille et le prix des autres installations

de recycler les produits de traitement et les eaux de rinçage. Cependant, malgré les nombreux avantages des résines échangeuses d'ions par rapport aux procédés classiques de précipitation (équipements très compacts, pas de formation de boues, possibilité de récupérer le métal dans les effluents), cette technique présente quelques inconvénients qui limitent son champ d'application :

- coût relativement élevé du traitement
- colmatage éventuel des colonnes par des impuretés organiques ou colloïdales (huiles, graisses, argiles..., nécessitant une pré-filtration)
- fonctionnement pseudo-continu en raison des cycles réguliers de régénération des résines
- poste main-d'œuvre important si l'installation n'est pas automatisée

Beker et coll. (1999) ont appliqué cette technique pour la récupération du cobalt, du cuivre et du zinc. Ils ont synthétisé une résine à base d'hydroxyéthyl de cellulose. L'utilisation de cette résine montre une capacité élevée d'échanges d'ions et une bonne stabilité chimique. Lacour et coll. (2001) ont travaillé avec trois échangeurs de cations portant des groupements carboxylate ($\text{R-COO}^-, \text{Na}^+$), des groupements sulfonate ($\text{R-SO}_3^-, \text{Na}^+$) et des groupements phosphate ($\text{R-O-PO}_3^{2-}, 2\text{Na}^+$) respectivement. Ils les ont utilisés pour la récupération du cuivre et du cadmium. Rengaraj et coll. (2001) ont utilisé des résines portant des fonctions sulfoniques pour la récupération de différents métaux lourds (Co, Cr(III), Ni).

1.2.6 La cémentation

La cémentation est un procédé électrochimique permettant le dépôt d'un métal par réduction sur un autre métal de potentiel normal plus faible et de moindre coût (fer, zinc par exemple). Elle n'est donc vraiment utilisable que pour la récupération des métaux précieux ou pour des applications bien ciblées (faible débit).

Le cuivre est le métal le plus fréquemment séparé par la cémentation, mais les métaux précieux tels que Ag, Au, Pd, ou des métaux toxiques tels que Cd et Pb ont été également récupérés par cémentation. Le mercure et le cuivre, par exemple, sont récupérés par cémentation selon les réactions suivantes :





L'étude de la cémentation du cuivre en milieu acide a été réalisée par Stefanowicz et coll. (1997). Si le pH de la solution est inférieur à 1, il est nécessaire d'ajouter de la soude jusqu'à pH 1,5. Après la cémentation, le pH est ajusté à 9 pour précipiter les hydroxydes. Nosier et Sallam (2000) se sont intéressés à la cémentation du plomb par le zinc. L'essentiel de leur travail a porté sur l'étude des transferts de masse intervenant dans le procédé. Barzyk et coll. (2002) ont travaillé sur les produits solides (dépôt) de cémentation des métaux nobles (Ag et Au) en étudiant plus particulièrement la nature des produits formés lors de la réaction.

I.2.7 L'électrolyse

Les cations métalliques en solution sont réduits électrochimiquement et déposés sur les cathodes. L'emploi de cette technique est très généralisé, notamment pour la récupération du nickel, du cuivre, du cadmium et des métaux précieux. Les produits obtenus sont en général très purs. C'est un excellent procédé pour récupérer un produit pur de grande valeur.

En effet, cette technique n'est pas économiquement intéressante dans le cas de solutions faiblement concentrées, en raison de la diminution de concentration au voisinage de la cathode, qui ralentit la cinétique. Pour limiter ce phénomène, il faut agiter la solution et utiliser une grande surface d'électrodes.

L'application la plus classique de l'électrolyse est la récupération du cuivre des bains de décapage sulfurique des pièces en cuivre. La concentration en cuivre dans le bain de décapage est maintenue constante par électrolyse en continu du bain. Le cuivre se dépose sur les cathodes et est ainsi récupéré par hydrométallurgie. Cette technique est largement pratiquée et permet de récupérer plusieurs tonnes de cuivre. Bisang et Grau (1998) utilisent l'électrolyse pour récupérer le cadmium. L'électrolyse du zinc est également étudiée par Hilber et coll. (2002). Il se sont intéressés à la granulométrie du zinc déposé. Des mesures à l'aide d'un microscope électronique à balayage, associées à une sonde à rayons X SEM-EDAX, ont été réalisées afin de caractériser la morphologie et la taille des grains de zinc déposés. Une étude sur la morphologie du dépôt de cadmium et de cuivre a été réalisée également par Reade et coll. (2004). Grau et Bisang (2004) ont récemment utilisé l'électrolyse pour éliminer le mercure en milieu chlorure.

I.2.8 Les techniques membranaires

Connues depuis longtemps, ces techniques tendent actuellement à être utilisées pour la récupération de cations métalliques. Elles ne nécessitent pas d'ajout de produits chimiques et ne détruisent pas les produits traités. Ces procédés sont intéressants pour le recyclage.

I.2.8.1 L'osmose inverse

L'osmose inverse est une technique séparative à membrane qui utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent tous les sels. C'est une très bonne méthode de concentration. L'osmose inverse s'oriente vers la concentration de solutions valorisables (récupération du Cu, Ni, Cr, Zn dans les bains de rinçage en galvanoplastie) (Schoeman et coll., 1992).

I.2.8.2 L'ultrafiltration

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses qui peuvent arrêter certaines grosses molécules. Des purifications peuvent être effectuées si les impuretés ont des masses moléculaires très différentes des produits à récupérer.

Ce procédé est déjà employé pour le traitement et la récupération des huiles de vidange et des huiles de coupe, ainsi que pour le traitement des rinçages dans les ateliers de peinture (bains de cataphorèse), mais reste assez faiblement utilisé dans la récupération des métaux. Ceci tient essentiellement au fait que les métaux, même solvatés, ont des masses moléculaires trop faibles pour être arrêtés par les membranes d'ultrafiltration. On peut cependant envisager de concentrer les cations métalliques en les complexant avec un macroligand qui sera retenu par la membrane, c'est le couplage complexation-ultrafiltration, qui est une des techniques que nous avons retenues pour le traitement des effluents et qui sera présentée dans la deuxième partie.

Parmi les travaux sur le couplage "ultrafiltration-complexation", on peut citer le travail de Baron-Zambrano et coll. (2002) sur le traitement du mercure par la PEI (poly(éthylèneimine)). Petrov et Nenov (2004) ont étudié la faisabilité de cette technique pour le traitement du cuivre en utilisant la CMC (carboxyméthylcellulose). Molinari et al. (2004) ont travaillé avec différents agents complexants : PEI (polyéthylèneimine), PAA (acide

polyacrylique), PAASS (sodium d'acide polyacrylique) pour traiter le cuivre. Le chitosane, biopolymère, est utilisé par Juang et Shiau (2000) pour le traitement des différents métaux tels que Cu(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II).

I.2.8.3 L'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique électrochimique qui permet d'extraire, tout en restant en phase liquide et à température constante, les ions d'un milieu liquide ou pâteux. Sous l'action d'un champ électrique, les ions d'une solution migrent à travers les membranes sélectives (anioniques ou cationiques). Les anions peuvent traverser les membranes anioniques alors que les cations traversent les membranes cationiques.

En plaçant, alternativement, des membranes anioniques et cationiques, il est possible d'éliminer certains ions de la phase aqueuse. Dans certains compartiments il y a concentration des ions. Dans les autres, il y a élimination des ions.

Essentiellement utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres et l'élimination des sels acides du lactosérum, l'électrodialyse permet aussi de séparer des ions métalliques. Hansen et coll. (1997) ont appliqué cette technique pour la rémédiation de sols contaminés par des métaux lourds (Cu, Cr, Hg, Pb, Zn). La récupération du zinc, pour des solutions diluées, a été rapportée par Klischenko et coll. (1999). Une étude récente réalisée par Jakobsen et coll. (2004) a montré que cette technique est utilisable pour la récupération du cadmium dans une solution contaminée.

I.2.9 L'adsorption

L'adsorption est une technique de traitement largement utilisée pour la récupération des métaux lourds. Mohan et coll. (2000) utilisent du charbon actif pour la fixation du mercure. Ils ont plus particulièrement étudié la cinétique d'adsorption qui dépend de la concentration en mercure, et des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé. Krishnan et coll. (2002) mettent également en œuvre du charbon actif pour l'élimination du mercure dans des effluents industriels. Ils montrent que la plage de pH optimale est située entre 6 et 9 pour le charbon actif sulfuré et 4 à 9 pour le charbon actif sans sulfure. El-Shafey et coll. (2002) étudient la récupération de différents métaux lourds (Cd(II), Cu(II), Cr(II), Co(II), Ni(II),

Zn(II), Pb(II)) sur charbon actif. Ils mettent en évidence le caractère réversible de la fixation et identifient le mécanisme principal de fixation comme un phénomène d'échange d'ions. Une étude similaire a été réalisée par Youssef et coll. (2004) sur l'adsorption du cadmium(II) sur charbon actif. La sorption du cadmium sur le charbon actif dépend de sa concentration. L'étude cinétique d'adsorption est une réaction d'ordre un.

Les bio-adsorbants sont de plus en plus souvent étudiés pour le traitement des métaux. Ainsi, le traitement du mercure a été étudié par Zeroual et coll. (2003) qui utilisent comme biomasse *Ulva lactuca* (une algue verte accrochée aux rochers). Une bonne efficacité est obtenue à pH neutre. Chen et coll. (1996) ont travaillé avec des adsorbants préparés à partir de *Amaranthus spinosus* et *Solanum nigrum* pour le traitement du cuivre à pH légèrement acide 5,5-5,7. Chong et Volesky (1996) ont préparé un adsorbant à base de *Ascophyllum nodosum* pour adsorber des métaux comme Cu, Cd et Zn. Kratochvil et Volesky (2000) ont utilisé une biomasse algale (*Sargassum*) pour le traitement du cuivre, du zinc et du cadmium. Le traitement du chrome(VI) par *Rhizopus arrhizus* est rapporté par Sag et coll. (2000). Le champignon filamenteux *Pycnoporus sanguineus* a été utilisé pour traiter le plomb, le cuivre et le cadmium (Zulfadhly et coll. 2001). *Mucor rouxii* a été également étudié pour le traitement du Pb, Cd, Ni, Zn par Yan et Viraraghavan (2001) en solutions multi-élémentaires (binaires, tertiaires). Acar et Malkoc (2004) ont rapporté leur travail sur le traitement du chrome(VI) en milieu acide en utilisant un adsorbant préparé à partir de *Fagus orientalis* L (hêtre oriental). L'adsorption maximum du chrome est obtenue à pH 1.

Les déchets de l'industrie agroalimentaire ont également retenu l'attention de nombreux chercheurs. Kim (2003) a étudié la possibilité d'utiliser les carapaces de crustacés pour la fixation de métaux tels que Pb, Cd et Cr(III). Meunier et coll. (2003) ont utilisé la noix coco pour le traitement de certains métaux lourds (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) en milieu acide. Cet adsorbant est relativement moins coûteux et facile à trouver.

Le chitosane, biopolymère dérivé de la chitine (rencontrée dans les carapaces de crustacés) a fait l'objet au cours des 30 dernières années de nombreuses études visant à évaluer ses performances pour la récupération des différents métaux en solution, notamment au sein du Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (Ecole des Mines d'Alès). L'étude sur la sorption d'ions uranyle par le chitosane modifié a été rapporté. Cette étude décrit le mécanisme de sorption (Saucedo et coll. 1992).

Jansson-Charrier et coll. (1995) ont complété les études précédentes avec l'utilisation de la spectrométrie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et IRFT (Infra-Rouge à Transformée de Fourier).

Le chitosane est utilisé aussi pour le traitement du vanadium(IV) (Jansson-Charrier et coll. 1996). La faisabilité du traitement du chrome(VI) avec le chitosane a été rapporté par Bosinco et coll. (1997). Dambies et coll. (2000) ont publié leur travail sur la sorption de As(V) sur le chitosane. Les ions As(V) sont fortement adsorbés en milieu acide (pH 2-4). Dzul Erosa et coll. (2001) ont travaillé sur la sorption du cadmium en milieu neutre (pH 7). En modifiant le chitosane avec un composé sulfuré (thiourée par exemple), le palladium peut être récupéré (Guibal et coll. (2002)). L'or peut être récupéré en utilisant le chitosane (Arrascue et coll. (2003)). En présence d'ions citrate, la récupération du cuivre est possible (Guzman et coll. 2003). Une étude sur la sorption sélective des différentes solutions binaires contenant le cuivre a été rapportée par Vold et coll. (2003).

Une étude récente sur le traitement du platine et du palladium a été effectuée par Chassary et coll. (2004). L'adsorbant utilisé est à base de chitosane, modifié physiquement (préparation de billes de chitosane) et chimiquement (modification du chitosane par la PEI et le composé sulfuré) pour améliorer la performance de sorption. Les paramètres principaux pour la sorption sont étudiés : la distribution d'espèces métalliques, les caractéristiques des polymères et la propriété de diffusion. La distribution d'espèces métalliques dépend fortement du pH, de la concentration du métal et de la composition de la solution. La sorption du platine et du palladium est optimale à pH 2 (525 mg Pt/g et 375 mg Pd/g).

1.2.9.1 Interaction chitosane-métaux

Malgré le grand nombre de publications faisant référence à l'adsorption d'ions métalliques, la plupart d'entre elles sont ciblées sur l'évaluation des performances de sorption et seule une petite quantité aide à mieux comprendre les mécanismes de fixation. Il est cependant admis que les sites aminés sont les principaux groupes réactifs envers les ions métalliques, bien que les groupes hydroxyde puissent contribuer à l'adsorption. Ces groupes réactifs peuvent réagir avec les ions métalliques à travers différents mécanismes, en fonction du métal, du pH et de la composition de la solution. Le doublet électronique libre de l'azote est susceptible de se lier aux cations métalliques à des pH proches de la neutralité (ou à faible acidité) par des

mécanismes de chélation. D'autre part, la protonation des groupes aminés dans des solutions acides confère au polymère un caractère cationique, et par conséquent le potentiel d'attirer des composés anioniques, parmi lesquels les anions métalliques (Guibal et coll., 1999 ; Dambies et coll., 2002) ou les colorants anioniques (Chiou et Li, 2003), par attraction électrostatique ou échange d'ions.

Chélation

La théorie de Pearson (1963) sur les acides et les bases fortes et faibles définit la capacité qu'ont les ions à réagir ou à fournir des liaisons de coordination avec d'autres ions ou ligands. Cette aptitude dépend de la disponibilité des électrons de la couche externe et des orbitales moléculaires libres. Ce concept doit être principalement considéré parmi tous les effets électrostatiques dus aux interactions ion-ion, ion-dipôle et ion-multipôle. Les derniers effets sont principalement contrôlés par la charge et la taille de l'ion. Les premiers peuvent être décrits par les caractéristiques physico-chimiques des ions (paramètres acido-basiques au sens de Lewis). Ce concept permet d'expliquer la propriété qu'ont les ions à préférer un ligand de même nature (faible-faible et fort-fort) lors de la formation de liaison de coordination. Le caractère faible des ions est en général relié à leur polarisation, et le caractère fort à la force de leur champ électrostatique.

Beaucoup d'études sur les mécanismes de chélation impliqués dans l'adsorption d'ions métalliques sur chitosane concernent l'élimination du cuivre. Plusieurs hypothèses contradictoires ont été proposées pour l'interprétation des mécanismes de fixation. Deux catégories se dégagent : le "bridge model" et le "pendent model" (Rhazi et coll., 2002). Domard a été l'un des premiers à proposer le "pendent modèle". Le "bridge model" suppose que l'ion métallique est lié avec plusieurs groupes aminés d'une même chaîne ou de chaînes différentes, via une complexation intra ou inter-moléculaire, alors que le "pendent model" considère que l'ion métallique est lié à un groupe aminé tel un pendentif (Ogawa et Yui, 1993 ; Ogawa et coll., 1993). Plusieurs techniques ont été utilisées afin d'étudier ces mécanismes d'interaction parmi lesquelles le dichroïsme circulaire (Domard, 1987), la spectrophotométrie ultraviolette (Rhazi et coll., 2002), la spectrométrie infrarouge (Guibal et coll., 1995), la spectrométrie Mossbauer (Bhatia et Ravi, 2000), la potentiométrie (Domard, 1987) et le titrage calorimétrique (Monteiro et Airoldi, 1999).

Domard (1987) propose un seul type de complexe entre le chitosane et le cuivre avec une structure $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$ à un pH inférieur à 6,1. En considérant la sphère de coordination du cuivre, le quatrième site peut être occupé soit par une molécule d'eau, soit par un groupement OH. Monteiro et Airoidi (1999) ont confirmé cette hypothèse par des mesures calorimétriques. Le cuivre se lie à trois atomes d'oxygène et un atome d'azote selon une géométrie de type plan-carré ou tétraèdre. La plupart de ces études mettent en évidence des différences au niveau des mécanismes de sorption et/ou des espèces métalliques adsorbées sur le polymère lorsque les conditions expérimentales sont modifiées. Par exemple, Rhazi et coll. (2002) ont observé que le coefficient de coordination (rapport molaire ligand/métal) varie de 1 à 2 lorsque le pH passe de 5,3 à 5,8. Le changement de conformation du polymère (état dissous, état solide...) pouvant être à l'origine d'une modification du mécanisme de coordination et plus spécifiquement du type de complexe formé entre le cuivre et les groupes aminés. Les travaux réalisés sur des solutions de chitosane présentant des degrés de polymérisation différents laissent apparaître qu'un monomère (une unité du glucosamine) n'est pas approprié pour la complexation du cuivre, les oligomères s'avérant plus efficaces bien que le degré de polymérisation minimal requis diffère selon les auteurs. Ainsi, Shahgholi et coll. (1997) observent une chélation importante du cuivre avec un tétrasaccharide de chitosane, alors que Rhazi et coll. (2002) concluent qu'un degré minimal de polymérisation de 6 est plus approprié. La nécessité d'une polymérisation est une nouvelle preuve de la contribution de plusieurs unités de glucosamine dans le mécanisme de fixation, certainement en raison de la contribution des groupes hydroxyle voisins avec les groupes aminés d'un monomère donné.

Peu d'études ont été publiées sur l'interprétation des mécanismes de chélation du chitosane avec d'autres métaux. Hirano et coll. (1982) ont décrit la formation d'un complexe 1:1 entre les groupes aminés du chitosane et les ions uranyle : une analyse élémentaire a permis d'obtenir un rapport U/N proche de 1. Piron et Domard (1998) trouvent que l'uranium est adsorbé sur le chitosane selon le "pendent model" par réaction d'un groupe aminé avec un cation uranyle divalent lié à deux groupes OH, le quatrième site étant occupé soit par une molécule d'eau, soit par un groupement OH. D'autre part, les conditions expérimentales correspondant à une adsorption maximale sont obtenues lorsque les espèces hydrolysées $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+)$ prédominent (Guibal et coll., 1994 et 1995). La taille importante de ces espèces est susceptible d'induire des limitations diffusionnelles, mais les capacités de sorption

élevées s'expliquent par le fait qu'à une unité polymérique correspondent trois unités d'ions uranyle adsorbés.

Ferreira et Gschaidt (2001) ainsi que Debbaudt et coll. (2001) ont essayé d'utiliser une modélisation de mécanique moléculaire pour corréler les données expérimentales aux mécanismes de chélation dans le cadre de l'adsorption du plomb et du mercure sur le chitosane et l'acide pectique. Les auteurs en tirent des conclusions contrastées, montrant ainsi la difficulté d'utiliser des modèles simples pour l'interprétation des interactions entre ces matériaux polymériques et les métaux. Ils concluent que plusieurs sites de sorption sont impliqués dans la capture des cations métalliques. Des études complémentaires sont toutefois nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes. Des conclusions similaires sont données en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle pour interpréter l'adsorption du cuivre et du nickel sur du chitosane. Braier et Jishi (2000) proposent un modèle dans lequel l'adsorption des ions métalliques se produit à proximité de l'oxygène glycosidique avec la contribution de l'azote et des groupements OH, mais ces hypothèses sont infirmées par spectrométrie de masse en phase gazeuse (Shahgholi et coll., 1997).

Il est intéressant de noter que le chitosane présente une affinité très limitée envers les métaux alcalins et alcalino-terreux en raison de l'absence d'orbitales d et f non saturées, contrairement aux métaux de transition (Hsien et Rorrer, 1995). Par conséquent, le chitosane est sélectif vis-à-vis de ces métaux. Ces ions métalliques peuvent toutefois être adsorbés sur des dérivés de chitosane comportant des groupes phosphorylés (Nishi et coll., 1986 et 1987 ; Heras et coll., 2001).

Echange d'ions

La protonation des fonctions aminées dans des solutions acides est contrôlée par le pK_a du polymère, qui est lui-même contrôlé par le degré d'acétylation du chitosane et par sa densité de charge. Elle va donc dépendre du degré de neutralisation des groupes chargés, selon l'équation de Katchalsky (Roberts, 1992). Sorlier et coll. (2001) ont étudié les propriétés acido-basiques du chitosane en fonction de son degré d'acétylation et de son degré de dissociation. Le pK_a varie de manière très importante selon ces paramètres : à dissociation complète, il correspond alors à la constante de dissociation intrinsèque pK_o , et varie entre 6,3 et 7,2 (pour des degrés d'acétylation compris entre 5 et 75%). Ces propriétés constituent des

paramètres clés pour la compréhension des propriétés électrostatiques du chitosane et de son caractère cationique, qui peuvent influencer sa capacité à se lier à des anions métalliques au travers d'attractions électrostatiques.

L'adsorption d'anions métalliques et de colorants anioniques sur le chitosane et ses dérivés a fait l'objet de nombreuses études. A pH neutre, environ 50% du nombre total de groupes aminés est protoné et théoriquement disponible pour la fixation des anions métalliques. Cependant, l'existence de groupes aminés libres est susceptible de provoquer la chélation de cations métalliques (qui peuvent coexister avec les espèces anioniques, en fonction de la spéciation du métal). Lorsque le pH diminue, la protonation des groupes aminés augmente, de même que l'efficacité. Le coefficient de distribution D (L/kg) peut être défini comme le rapport entre la capacité d'adsorption q (concentration du métal dans l'adsorbant en mg/g) et la concentration métallique de la solution C (mg/L) à l'équilibre. Généralement, les coefficients de distribution sont tracés en fonction du pH et la pente de la courbe sert à déterminer la stoechiométrie de l'échange d'ions (le rapport molaire entre le métal adsorbé et les groupes aminés protonés) (Inoue et coll., 1999). Dans la plupart des cas, avec du chitosane non modifié chimiquement, les coefficients de distribution atteignent une valeur maximale avant de diminuer pour les faibles valeurs de pH. L'effet compétiteur des anions provenant de la dissociation de l'acide utilisé pour contrôler le pH peut expliquer ce résultat. Le pH optimal se situe autour de pH 2-3 (Guibal et coll., 1998, 1999, 2000 ; Ruiz et coll., 2000 et 2003 ; Guzman et coll., 2002). En dessous de cette valeur, un large excès d'anions compétiteurs limite l'efficacité de l'adsorption. Cet inconvénient a conduit de nombreux auteurs à synthétiser des dérivés de chitosane moins sensibles à la présence d'anions compétiteurs (Guibal et coll., 2000 et 2002, Ruiz et coll., 2002 et 2003).

L'attraction électrostatique peut s'effectuer par réaction avec les anions métalliques libres, mais peut également impliquer l'adsorption de complexes, résultant de l'interaction entre les cations métalliques et les ligands en solution (Juang et coll., 1997 et 1998 ; Kawamura et coll., 1997 et 1998 ; Lasko et Hurst., 1999). Guzman et coll. (2003) ont étudié l'interaction chitosane-cuivre en présence d'ions citrate. En fait, la formation de complexes avec des ligands influence la spéciation des ions métalliques et par conséquent l'efficacité de l'adsorption ainsi que le mécanisme d'élimination.

Cette propriété d'interaction entre les groupes aminés et les anions a été mise à profit pour la coagulation du chitosane (Draget et coll., 1992 ; Brack et coll., 1997 ; Dambies et coll., 2001). Par exemple, dans le cas du molybdate, les espèces polynucléaires peuvent interagir avec plusieurs groupes aminés d'une même chaîne ou de chaînes différentes, renforçant la structure du polymère et évitant sa dissolution dans des solutions modérément acides. Les polyoxoanions et les anions polyphosphatés sont très efficaces pour la formation de ces liaisons multiples (Guibal et coll., 2000 ; Lee et coll., 2001).

Des analyses XPS (spectroscopie de photoélectrons X) ont été réalisées pour déterminer l'état d'oxydation des ions métalliques après adsorption sur chitosane. Il apparaît que le polymère est capable de réduire le métal adsorbé (Dambies et coll., 2001). Cette activité de réduction dépend fortement du potentiel d'oxydation du métal et de la structure du polymère (la réticulation au glutaraldéhyde augmente de manière significative l'effet réducteur). Ainsi, le chromate est presque totalement réduit, alors que le molybdate ne l'est que partiellement, en particulier sur la surface externe des billes de chitosane en raison de l'effet combiné des terminaisons réductrices des chaînes de polymère et de l'effet photochimique. Cet effet photoréducteur a aussi été observé dans le cas de l'adsorption de l'uranium sur du chitosane brut (Guibal et coll., 1996). La différence de potentiel est mesurée entre deux compartiments contenant les solutions d'ions uranyle et le chitosane, reliés par un pont d'agar conducteur. Elle devient significative quand l'un des compartiments est soumis à une irradiation ultraviolette. L'effet photoréducteur peut être abaissé à l'aide d'un barbotage d'air en raison de la réoxydation provoquée par l'oxygène. L'effet réducteur du chitosane, bien que relativement faible, ne doit pas être négligé dans le cas de certains ions possédant une forte aptitude à la réduction.

Élimination par formation de complexes ternaires

Alors que les métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont quasiment pas adsorbés sur du chitosane non modifié chimiquement, il est possible de les éliminer en greffant de nouveaux groupes phosphorylés sur le polymère (Nishi et coll., 1986 et 1987 ; Heras et coll., 2001). Une autre possibilité a récemment été développée pour la fixation du strontium ^{85}Sr , un émetteur γ présent dans les déchets industriels des centres nucléaires, sur du chitosane brut (Piron et Domard, 1998). L'addition d'ions carbonate provoque l'adsorption du strontium sur le chitosane. Les expériences, menées à différentes forces ioniques, confirment que l'interaction

n'est pas basée sur un mécanisme d'attraction électrostatique, mais plutôt sur une interaction des groupes aminés du chitosane avec des paires d'ions (Sr^{2-} , CO_3^{2-}). En effet, une paire d'ions est d'abord formée entre un ion Sr^{2-} et un ion CO_3^{2-} , puis est complexée par les groupes aminés. Il s'agit d'une interaction beaucoup plus faible que celle d'un mécanisme de coordination.

I.2.9.2 Biosorption

La nature des différentes interactions intervenant dans le procédé de biosorption est très peu connue. Une grande variété de mécanismes physiques, chimiques et biologiques peut être impliquée parmi lesquels l'adsorption, la précipitation, la complexation, et les phénomènes de transport (Veglio et Beolchini, 1996). D'une manière générale, la biosorption est considérée comme un procédé d'adsorption (Edyvean et coll., 1997), mettant en œuvre des microorganismes vivants ou inactivés.

La fixation des métaux par les micro-organismes est associée à l'interaction de ces métaux avec des groupements chimiques présents sur les parois cellulaires ou sur les organes intracellulaires tels que des fonctions carboxyle, sulfonate, phosphate, hydroxyle, amine, imine, imidazole. Certaines bactéries ont la capacité de produire du sulfure d'hydrogène qui provoque ensuite la précipitation de métaux tels que Cu, Hg, Cd, As, Pb, Co, Zn, Ni (Eccles, 1999).

Pena-Castro et coll. (2004) ont travaillé avec autre micro-algue (*Scenedesmus incrassatulus*) pour le traitement de Cr(VI), Cd et Cu. Ils démontrent que la fixation du Cr(VI) évolue en fonction du métabolisme des micro-algues. Perez-Rama et coll. (2002) ont travaillé pour le traitement du cadmium en utilisant une micro-algue *Tetraselmis suecica*. Les concentrations en cadmium varient de 0,6 à 45 mg/L. La meilleure récupération du cadmium est obtenue dans le cas de solutions contenant 6 mg/L de cadmium, toutefois la fixation n'excède pas 40%.

II. Couplage complexation-ultrafiltration

II.1 Introduction à l'ultrafiltration

L'ultrafiltration fait partie des procédés membranaires. Bien que le principe de cette technique ne soit pas nouveau, son application industrielle a été limitée par les problèmes rencontrés dans la fabrication de membranes adéquates. Ainsi, les premières réalisations ne datent que d'une quarantaine d'année (Baker, 2004).

Par rapport aux autres techniques classiques de séparation comme la distillation, l'extraction par solvant, la cristallisation ou la centrifugation, cette technique a un certain nombre d'avantages (Michelet, 1995) :

- aucune utilisation de solvant organique
- pas de changement de phase (milieu homogène)
- coût le plus souvent peu élevé car la consommation d'énergie est assez faible
- séparations à température ambiante
- compacité, installations modulaires, automatisation aisée.

L'ultrafiltration est basée sur le transfert partiel d'un mélange en phase liquide à travers une membrane semiperméable. Celle-ci s'oppose au passage des molécules ou des particules dont la taille est supérieure à celle des pores de la membrane (Maurel, 1974).

Il est classique de distinguer l'ultrafiltration des autres procédés de séparation à membrane en fonction du diamètre de pores de la membrane, l'ultrafiltration correspond à un diamètre de pores compris entre quelques nanomètres et 100 nm, tandis que la microfiltration correspondrait à un diamètre de pores compris entre 100 nm et 10 μm . En fait, la frontière entre ces deux techniques reste arbitraire, et on peut également considérer que l'ultrafiltration correspond à la rétention de solutés macromoléculaires alors que la microfiltration correspond à la rétention de matières en suspension.

La Figure I.3 indique la place de l'ultrafiltration parmi les procédés membranaires.

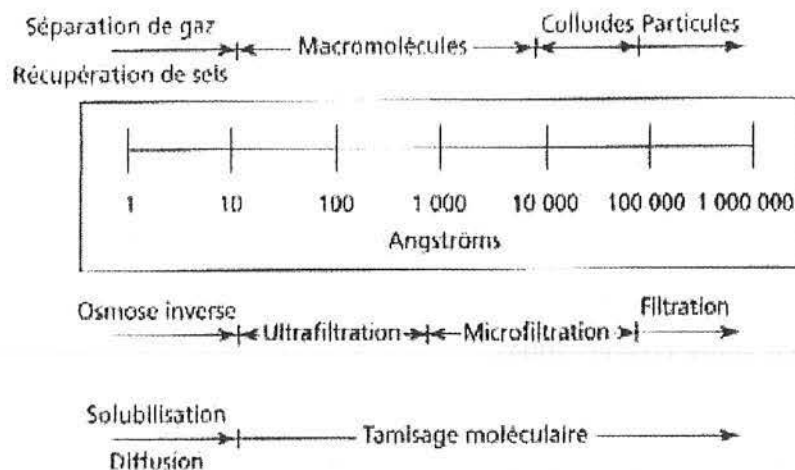


Figure I.3. Classification des séparations membranaires (Humphrey, 1996)

II.2 Les membranes d'ultrafiltration

Les membranes utilisées en ultrafiltration sont des membranes semi-perméables. Leur sélectivité est d'origine physique, liée à la dimension des pores.

Pour chaque membrane d'ultrafiltration, on définit généralement (Audinos, 1985) :

- une zone de coupure qui délimite la gamme de masses moléculaires retenues partiellement
- un seuil de coupure qui s'exprime en masse moléculaire et qui correspond à la taille au-dessus de laquelle les molécules sont retenues à plus de 90% par la membrane.

Pour permettre des applications intéressantes, les membranes doivent posséder les qualités suivantes (Desmares, 1993) :

- être très sélectives (répartition étroite de la taille des pores)
- être résistantes à la pression, aux produits chimiques, à l'abrasion
- permettre un débit élevé de perméat
- limiter les interactions provoquant le colmatage.

II.2.1 Structure des membranes

Du point de vue structure, on peut distinguer les membranes homogènes, les membranes asymétriques, les membranes composites et les membranes fibre creuses.

Les membranes homogènes sont peu développées car elles ont une perméabilité relativement faible. La seule membrane de ce type est une membrane de microfiltration, fabriquée par irradiation d'un polymère (polycarbonate ou polyester) par des particules chargées.

Les membranes asymétriques, dites aussi anisotropes, découvertes vers 1960 par Loeb et Sourirajan, sont constituées de deux couches superposées : une sous-couche de 100 à 200 μm d'épaisseur (de texture relativement poreuse) et une peau de très fine épaisseur (de 0,1 à 1,5 μm).

Les membranes composites ont été développées en vue d'augmenter la perméabilité des membranes asymétriques classiques en réduisant l'épaisseur de la couche active. Elles sont obtenues en déposant sur un support poreux préalablement formé (polysulfone ou autres polymères) une mince pellicule semi-perméable de 10 à 100 nm. Le support poreux et la peau active sont constitués de polymères différents, d'où le nom de membranes composites.

Les membranes fibres creuses sont constituées de tubes creux ayant un diamètre extérieur compris entre 50 et 1000 μm et un diamètre intérieur entre 25 et 800 μm .

II.2.2 Nature des membranes

II.2.2.1 Les membranes organiques

Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères. En 1960, la préparation de membranes anisotropes à partir de l'acétate de cellulose, a permis aux procédés de séparation membranaire de connaître un essor industriel.

Puis, très vite, les inconvénients de l'acétate de cellulose (sensible aux pH extrêmes, aux oxydants et à la température) ont conduit à développer de nouveaux matériaux membranaires (Charpin et coll., 1986 ; Sari, 1988). C'est ainsi que sont apparues sur le marché, des membranes dites de deuxième génération à base de polymères synthétiques (polyamide, polyacrylonitrile et surtout polysulfone). Ces membranes offrent de meilleures qualités de résistance chimique, thermique, mécanique et bactériologique, mais restent encore fragiles vis-à-vis des pH extrêmes, du contact avec du chlore, aux températures supérieures à 80 °C et ainsi qu'aux fortes pressions (Charpin et coll., 1986 ; Sari, 1988).

II.2.2.2 Les membranes minérales

Les membranes minérales sont dites de troisième génération (Charpin et coll., 1986 ; Veyre, 1985). Elles sont issues de la technologie de l'enrichissement isotopique de l'uranium au moyen de barrières de diffusion gazeuse, et sont caractérisées par une structure composite. Les premières membranes commercialisées étaient composées d'un support en carbone et d'une couche séparative en dioxyde de zirconium. Il existe aussi des membranes minérales constituées d'alumine de structures différentes (support/couche filtrante, alumine α /alumine γ ...). Toutes ces membranes minérales présentent une excellente tenue chimique, thermique et mécanique.

II.3 Les modules d'ultrafiltration

La mise en œuvre des membranes dans un module doit aussi répondre à un certain nombre d'exigences techniques, parfois contradictoires, dont dépend l'intérêt du procédé de séparation face aux procédés concurrents. Ces exigences sont (Brun, 1989) :

- conditions adéquates d'écoulement, notamment le long des interfaces membranaires, permettant de réduire les couches limites à leur minimum
- surface spécifique d'échange élevée (aire des membranes/volume du module, en m^2/m^3), permettant d'obtenir des courants de matière importants, avec des flux souvent médiocres
- investissement minimal (coût de fabrication, simplicité de mise en œuvre, durée de vie des membranes)
- entretien aisé (nettoyage ou remplacement des membranes, démontage des membranes ou du module).

L'importance relative de ces quatre impératifs majeurs dépend du procédé et du type de séparation envisagé. Le choix se fait en pratique parmi quatre types de module: plan, spirale, tubulaire et fibres creuses (Maurel, 1989).

II.3.1 Module plan

Dans ce module, deux membranes forment une enveloppe renfermant une entretoise qui ménage un espace entre les membranes. Différentes configurations (circulaires, carrées etc...) peuvent exister mais le principe reste le même. Cette enveloppe est à peu près circulaire, et percée d'un trou circulaire en son centre. Ces enveloppes sont empilées sur un tube poreux,

comme le montre la Figure I.4. L'utilisation de chicanes pour contrôler la direction de l'écoulement à travers ces enveloppes, permet de maintenir les vitesses du rétentat et de l'alimentation pratiquement constantes à travers tout le module en variant le nombre d'enveloppes entre les chicanes.

Les avantages de ce module sont :

- système modulaire pouvant être modifié relativement aisément par l'utilisateur
- possibilité pour l'utilisateur de changer lui-même les membranes, soit après usage, soit pour tester de nouveaux types de membranes
- visualisation du perméat produit par chaque élément, cela peut permettre de détecter rapidement la détérioration d'une membrane.

Les inconvénients de ce module sont :

- système peu compact : 100 à 400 m²/m³
- investissement relativement élevé.

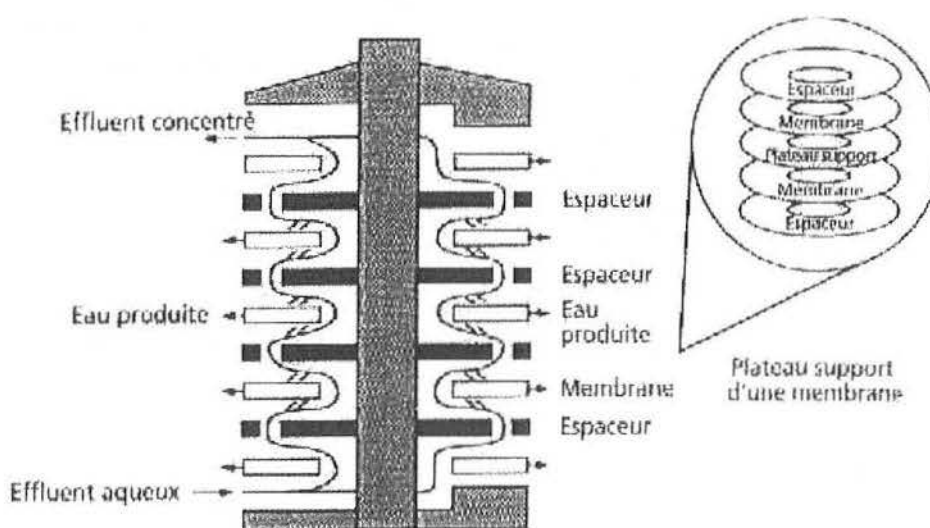


Figure I.4. Module plan (Humphrey, 1996)

II.3.2 Module spiralé

Dans ce type de module, les membranes planes sont enroulées autour d'un tube perforé et creux destiné à collecter le perméat. Entre les membranes est placé un grillage plastique de 0,8 à 1,2 mm d'épaisseur, qui a pour but de créer une turbulence dans la circulation du fluide (Figure I.5). Afin de pouvoir exercer la pression requise sur le liquide à traiter, les rouleaux

de membranes (appelés souvent cartouches) sont insérés dans des corps de pression tubulaires avec un système de joints aux extrémités. En général, plusieurs cartouches sont assemblées dans un seul corps de pression.

Les avantages de ce module sont :

- compacité élevée : 300 à 1000 m²/m³
- faible volume mort
- coût d'investissement relativement faible
- possibilité de changer les membranes par l'utilisateur.

Les inconvénients de ce module sont :

- sensibilité relativement élevée au colmatage par suite de la faible distance entre les membranes
- difficulté de nettoyage.

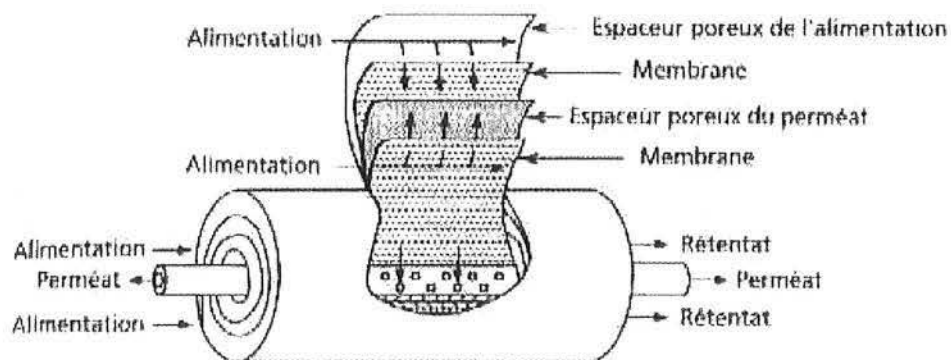


Figure I.5. Module spirale (Humphrey, 1996)

II.3.3 Module tubulaire

Les membranes sont obtenues par dépôt à la surface de tubes poreux de petit diamètre (de l'ordre du cm), ou sont directement incorporées au support (membranes minérales) au cours de sa fabrication. Les tubes sont rassemblés en petit nombre (quelques dizaines) dans un module. Ils y sont disposés parallèlement les uns aux autres, avec un espacement régulier. La charge circule le plus souvent dans la lumière des tubes. Le perméat est recueilli à la périphérie, et collecté près de l'une des extrémités.

Les avantages de ce module sont :

- prétraitement simplifié : compte tenu des diamètres relativement importants utilisés, les modules peuvent accepter des fluides chargés en particules
- facilité de nettoyage : soit par circulation, à débit élevé, de solutions adéquates, soit par la mise en place de systèmes mécaniques
- technologie simple.

Les inconvénients de ce module sont :

- consommation d'énergie élevée
- faible compacité : 10 à 300 m²/m³
- volume mort élevé
- coût élevé.

La Figure I.6 illustre le module tubulaire.

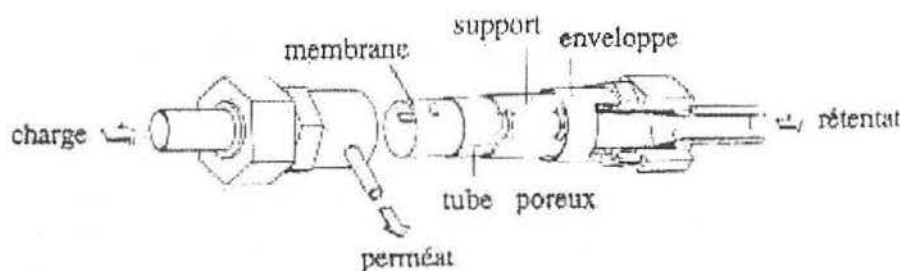


Figure I.6. Module tubulaire (Brun, 1989)

II.3.4 Module fibres creuses

Ce module est constitué d'une quantité importante de fibres cylindriques creuses ayant un diamètre extérieur compris entre 50 et 1000 µm et un diamètre intérieur entre 25 et 800 µm, assemblées en faisceau. Le module à fibres creuses se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres fins ou ultrafins. Sa principale caractéristique est son importante surface spécifique, qui atteint couramment jusqu'à 10 000 m²/m³. Le faisceau de fibres est disposé en forme de U à l'intérieur d'une enveloppe (Figure I.7), et les extrémités ouvertes des fibres sont d'abord noyées sur une longueur de quelques centimètres dans une résine époxy. La plaque de résine est ensuite sectionnée, ce qui donne accès à la lumière des fibres. Celles-ci peuvent avoir une structure symétrique ou asymétrique, et avoir une couche dense à l'intérieur ou à l'extérieur. Dans ce cas, l'enveloppe doit être pressurisée. Le module

est généralement muni d'une distribution radiale pour la charge (tube perforé central) et d'une sortie latérale pour le rétentat.

Les avantages de ce module sont :

- compacité élevée
- faible consommation énergétique
- possibilité de nettoyage à contre-courant.

Les inconvénients de ce module sont :

- sensibilité au colmatage
- coût élevé du remplacement des membranes.

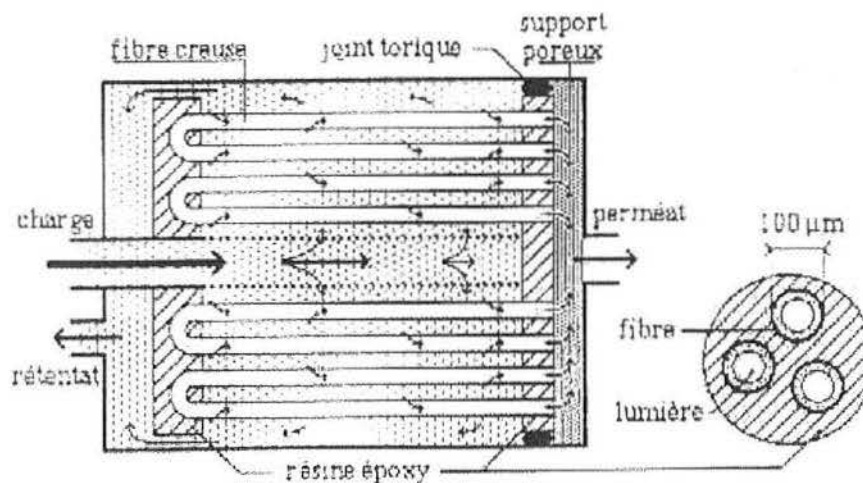


Figure I.7. Module fibres creuses (Brun, 1989)

II.4 Principales applications de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration intervient dans le traitement d'effluents issus d'industries très diversifiées (traitement de surface, agroalimentaires, textile, pharmaceutique, biotechnologies...).

II.4.1 Traitement de surface

La peinture par électrophorèse consiste à déposer des pigments ionisés sur un métal immergé dans la solution par réaction électrochimique. Introduite dans les années soixante, cette technique est couramment utilisée pour peindre en série des surfaces métalliques importantes (carrosseries d'automobile par exemple) (Jonsson et Tragardh, 1990).

L'inconvénient majeur de cette technique est lié à la perte de peinture dans le film liquide adhérent à la pièce peinte à la sortie du bain (5 à 10 litres pour une voiture). La pièce est lavée avec de l'eau désionisée. Cette eau de rinçage est collectée, mais la dilution des métaux, en affectant la stabilité de la préparation, en limite le recyclage. Elle contient en outre des impuretés diverses, et doit être traitée avant rejet. Son recyclage est une solution élégante, et peut s'effectuer par ultrafiltration.

L'unité fonctionne avec un faible taux d'extraction, donc dans d'excellentes conditions d'ultrafiltration. Périodiquement, une petite fraction du perméat est éliminée, et remplacée par son équivalent en solution fraîche au niveau du bain, de manière à maintenir constante sa composition.

II.4.2 Industrie agroalimentaire

L'ultrafiltration est de plus en plus utilisée dans l'industrie laitière, d'une part pour concentrer le lait destiné à la fabrication du fromage, d'autre part pour traiter le lactosérum (petit lait), qui est un sous-produit de cette fabrication (Brun, 1989).

Après pasteurisation, le stade initial de la fabrication des fromages peut être considéré comme une étape de fractionnement. Le lait (5 à 6% de matière solide) est traité par des enzymes (protéases) qui concentrent les matières grasses et la caséine dans une partie coagulée, tandis que le lactose, les protéines solubles, les vitamines et les minéraux se retrouvent pour la plupart dans le lactosérum.

L'importance des volumes à traiter et à maintenir à température constante constitue une difficulté que peut en grande partie résoudre l'ultrafiltration. Dans une première étape un « préfromage » liquide et concentré (30% de matière solide) est obtenu. Il en résulte une augmentation du rendement en fromage, et une diminution du coût énergétique. Cette méthode semble ne pas affecter, et parfois même améliorer, les propriétés organoleptiques du fromage. Elle concerne plus particulièrement les fromages à pâte molle : fromage blanc, ricotte, mozzarella, brie et même camembert (Jonsson et Tragardh, 1990). Elle s'applique plus difficilement aux fromages à pâte dure.

L'ultrafiltration est utilisée dans l'industrie des boissons pour concentrer et clarifier les jus de fruits ou de légumes frais (pommes, raisins, carottes, pruneaux) ou fermentés (bière, cidre, vin, vinaigre). Elle simplifie la chaîne de fabrication et facilite l'exploitation en introduisant la continuité au sein de procédés jusque là traditionnellement discontinus (Maurel, 1989).

II.4.3 Biotechnologies

Dans le domaine des biotechnologies, un nombre croissant d'applications fait appel aux procédés d'ultrafiltration. Des réactions biochimiques ou biologiques sont utilisées pour l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique, production de biocarburants (Brun, 1989). Ces réactions sont la plupart du temps des fermentations, et impliquent un catalyseur biochimique : enzyme, microorganisme, cellule végétale ou animale. Une phase d'ultrafiltration permettra de séparer substrat et produit du catalyseur.

Au plan industriel ou demi-grand, le succès des biotechnologies n'est pas tant limité par les contraintes du génie génétique, que par celles de procédés mis en œuvre dans les étapes de fermentation, de concentration et de purification. Généralement mal résolus par les procédés conventionnels (centrifugation, évaporation) ces problèmes le sont d'une manière beaucoup plus élégante grâce à l'ultrafiltration, qui est une technologie douce et particulièrement adaptée.

Les principales applications sont la concentration d'acides aminés, d'acides organiques, de vitamines, d'antibiotiques et de vaccins. Elles concernent également la séparation d'enzymes et de microorganismes, et l'extraction des produits de fermentation (moûts). L'ultrafiltration dans ce cas, est contrôlée par la taille des constituants retenus, le type cellulaire et la taille des pores. La lenteur des réactions enzymatiques autorise des vitesses de filtration modérées, compatibles avec la fragilité du produit véhiculé. Les cellules et les enzymes supporteraient en effet assez mal les contraintes inhérentes à de hautes vitesses tangentielles.

L'utilisation des modules fonctionnant en régime laminaire (filtre-pressé ou fibres creuses) sous une pression modérée est envisageable. La séparation et la finesse de la filtration permettent d'obtenir des produits apyrogènes et exempts de sous-produits de fermentation.

II.4.4 Traitement des effluents issus de l'industrie

L'ultrafiltration est utilisée en prétraitement de l'extraction ionique sur résine pour les besoins des industries de pointe exigeant une eau d'excellente qualité (faible conductivité par exemple).

Nombre d'industries sont confrontées à des problèmes de traitement d'effluents contenant des huiles. Dans l'industrie mécanique, des huiles usées sous forme d'émulsions instables d'huiles sont facilement séparées par flottation. Cependant les émulsions stables sont difficiles à traiter. L'ultrafiltration représente une alternative intéressante pour ce type d'effluents. Cette technique permet le recyclage d'huiles (Zeman et Zydney, 1996).

La concentration des effluents de l'industrie textile par ultrafiltration permet de lutter contre la pollution, et de recycler certains produits coûteux et non biodégradables, tels que les alcools polyvinyliques et la carboxyméthylcellulose. De même, ceux de l'industrie de la pâte à papier peuvent être débarrassés de la lignine, des lignosulfates et de colorants résiduels par ultrafiltration (Kovasin, 2003).

La pollution des effluents de tanneries peut également être fortement réduite, et les substances de tannage récupérées jusqu'à 80%. Enfin, l'ultrafiltration permet de retenir et de récupérer des corps gras présents dans les effluents de certaines industries sous forme d'émulsions huileuses plus ou moins stables.

II.5 Transfert de matière à travers les membranes d'ultrafiltration

II.5.1 Flux du solvant au travers d'une membrane d'ultrafiltration

Généralement, une solution à ultrafiltrer peut être considérée comme le mélange d'un solvant et de solutés dans lesquels on trouve les molécules cibles et les molécules compétitrices. Lorsqu'on fait passer un solvant pur, sans soluté susceptible de modifier le transfert de matière, et si on assimile la membrane à un milieu poreux homogène, la densité de flux de perméat, J , est proportionnelle à la différence de pression appliquée et inversement proportionnelle à la viscosité du solvant. La loi de Darcy exprime ce concept :

$$J = \frac{Q}{S} = \frac{B_m \Delta P}{L \eta} \quad (I.7)$$

où J : densité de flux de perméat (m/s)

Q : débit instantané de filtrat (m³/s)

S : surface totale de la membrane (m²)

ΔP : différence de pression de part et d'autre de la membrane (Pa)

η : viscosité dynamique du filtrat (Pa.s)

B_m : perméabilité du milieu membranaire (m²)

L : épaisseur du milieu filtrant (m).

La perméabilité B_m est une caractéristique intrinsèque de la membrane à laquelle on associe une résistance totale par unité de surface, R_m :

$$R_m = \left(\frac{B_m}{L} \right)^{-1} = \frac{L}{B_m} \quad (I.8)$$

R_m est la résistance hydraulique de la membrane. La densité de flux de perméat pour un solvant pur, est donc directement proportionnelle à la pression transmembranaire appliquée :

$$J = \frac{1}{R_m} \frac{\Delta P}{\eta} \quad (I.9)$$

Si, maintenant, la membrane est assimilée à un faisceau de pores identiques, droits et indépendants (capillaires), l'équation de Hagen-Poiseuille détermine le débit de solvant par unité de surface filtrante :

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8 \eta \tau L} \quad (I.10)$$

En introduisant $r = d/2$, on obtient :

$$J = \frac{\varepsilon d^2 \Delta P}{32 \eta \tau L} \quad (I.11)$$

Sachant que le nombre de pores par unité de surface peut être relié à la porosité par la relation :

$$N = \frac{4\varepsilon}{\pi d^2 \tau} \quad (I.12)$$

On obtient finalement :

$$J = \frac{\pi d_c^4 N \Delta P}{128 \eta L} \quad (I.13)$$

où d_c : diamètre des capillaires (m)

N : nombre de capillaires par unité de surface de membrane.

ε : porosité

τ : facteur de tortuosité

Pour un milieu poreux réel, l'équation de Kozeny-Carman réalise la liaison entre les équations de Darcy et de Poiseuille :

$$J = \frac{1}{36 h_k} \frac{(\varepsilon)^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{d_g^2 \Delta P}{\eta L} \quad (I.14)$$

où ε : porosité du milieu (volume vide/volume apparent)

d_g : diamètre moyen des grains (m)

h_k : constante de Kozeny.

La résistance hydraulique de la membrane peut donc être exprimée en fonction des caractéristiques réelles du milieu poreux :

$$R_m = \frac{L h_k 36 (1-\varepsilon)^2}{d_g^2 (\varepsilon)^3} \quad (I.15)$$

Les trois dernières équations montrent donc la dépendance du flux de perméat avec trois paramètres :

- viscosité du liquide
- caractéristiques géométriques et porosité de la membrane
- différence de pression appliquée.

II.5.2 Flux de soluté au travers d'une membrane d'ultrafiltration

Le cas de la filtration d'un solvant pur est hypothétique et dans la pratique, les solutés sont nécessairement arrêtés par la membrane. Cette section s'attache à identifier les paramètres pouvant influencer le flux de perméat.

II.5.2.1 Influence du diamètre de pores

L'équation de Kozeny-Carman indique une variation du débit d'ultrafiltrat proportionnelle au carré du diamètre des particules. Lee et Clark (1998) ont étudié l'effet de la taille des pores sur le flux de perméat. Diminuer la taille des pores conduit à réduire significativement le flux de perméat en raison d'une augmentation de la résistance à la perméation de la membrane.

II.5.2.2 Influence de la viscosité de la solution

Nguyen (1980) confirme que J est inversement proportionnel à la viscosité du perméat et il apparaît généralement dans la littérature que la diminution de la viscosité de la solution a un rôle bénéfique sur le débit de perméation.

II.5.2.3 Influence de la pression

La proportionnalité entre la pression transmembranaire et le flux de perméat est vérifiée dans le cas de solvants purs (Bennassar, 1984 ; Nguyen, 1980). Mais dès qu'une séparation est effectuée dans le fluide à traiter, J devient plus ou moins rapidement indépendant de la pression appliquée, pour atteindre une valeur de flux limite, J_{lim} , qui est fonction de la vitesse tangentielle, de la nature de la solution et des conditions opératoires.

En définitive, les équations de Darcy et de Poiseuille ne suffisent donc pas toujours à rendre compte du transfert de matière à travers la membrane. De nombreuses études confirment la dépendance du flux de perméat avec les paramètres suivants :

- différence de pression transmembranaire

- viscosité de la solution
- diamètre des pores et géométrie de la membrane
- caractéristiques de la solution d'alimentation.

II.5.3 Encrassement membranaire

Les deux constatations expérimentales, limitant l'ultrafiltration, sont :

- la chute de débit de perméation au cours du temps
- la présence d'un flux limite indépendant de la pression transmembranaire.

Ce phénomène s'explique par la formation d'une couche de polarisation et par un mécanisme de colmatage de la membrane. Ceci constitue la principale limitation du procédé de filtration sur les membranes sélectives.

Plusieurs théories permettent d'expliquer ce phénomène et nous citerons les principales dans les paragraphes suivants. Mais auparavant, il paraît utile de faire quelques petits rappels de sémantique.

Aptel et coll. (1985), distinguent polarisation de concentration et colmatage de la membrane. Sous l'effet de la pression, le solvant (l'eau en général) et les solutés de petite taille passent au travers de la membrane. Par contre les macromolécules et les particules colloïdales sont retenues. Celles-ci ont tendance à s'accumuler à la surface de la membrane et à former une couche surconcentrée appelée couche de polarisation. La résistance au transfert de matière qui en résulte est à distinguer de la résistance hydraulique, propre à la membrane comme à tout média filtrant, et celle due au colmatage. Sous ce dernier terme, on regroupe un certain nombre de phénomènes et qui se traduisent tous par une diminution du flux de transfert de solvant en fonction du temps. On peut les classer en trois catégories : blocage des pores, adsorption et gélification des solutés à la surface de la membrane.

Audinos et coll. (1986), définissent le colmatage comme le résultat d'un phénomène physique, chimique ou biologique qui obstrue les pores d'une membrane à la surface et/ou dans son épaisseur.

Bennassar (1984) considère le colmatage externe et le colmatage interne de la membrane, alors que Aïmar et coll. (1989), distinguent le colmatage irréversible et le colmatage réversible (qui disparaît quant la cause est éliminée).

La Figure I.8 illustre le phénomène de polarisation.

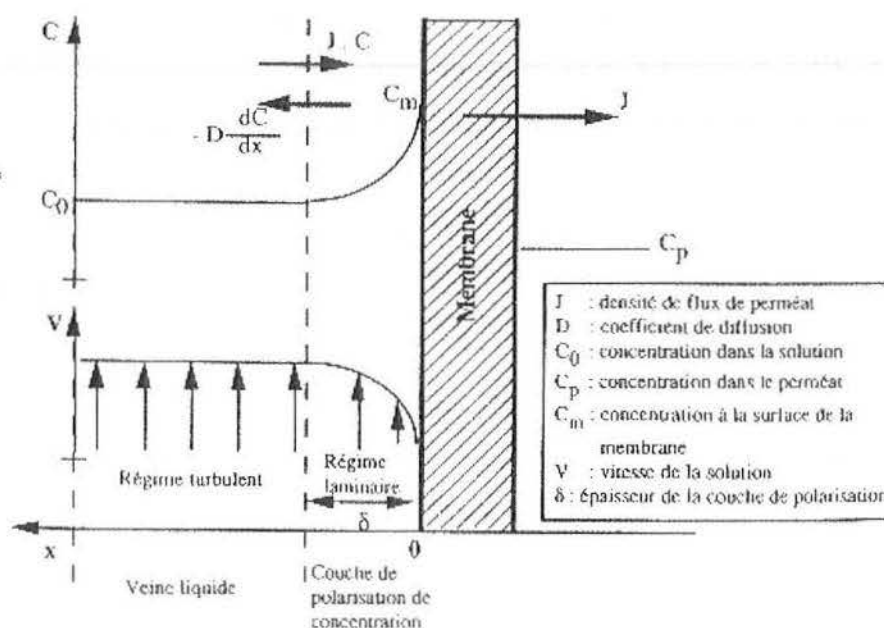


Figure I.8. Phénomène de polarisation (Sciès, 1993)

Le terme d'encrassement est aussi utilisé pour regrouper tous les phénomènes qui conduisent à une altération des flux de matière. Le glossaire des termes techniques des procédés membranaires (Audinos et Isoard, 1986) en donne la définition suivante : phénomène physique, chimique ou biologique qui se traduit par une diminution des flux transmembranaires, dans le cas des membranes poreuses, l'encrassement modifie leur porosité.

Ainsi, on regroupe sous le terme de polarisation de concentration, la formation de la couche et sous le terme de colmatage, le dépôt de solutés à la surface de la membrane, le blocage mécanique des pores, l'adsorption, la gélification. Mais ces phénomènes interfèrent et le colmatage ou l'encrassement, sont en général une résultante de l'ensemble de ces phénomènes.

II.5.3.1 Quelques éléments de théories sur le phénomène de polarisation de concentration

En ultrafiltration, les molécules solubles sont transportées vers la membrane par convection. Elles sont alors partiellement ou complètement retenues et commencent à se concentrer dans la couche laminaire adjacente, à l'interface membrane-solution. Un gradient de concentration s'établit donc en fonction de la distance à la membrane, dans une couche dite de polarisation de concentration (Zeman et Zydney, 1996).

Les théories sur la couche de polarisation expriment la variation de J en fonction de ΔP et elles fournissent une expression mathématique de la valeur de flux limite en fonction de la concentration de gel. Nous allons citer les trois théories qui sont souvent utilisées pour la référence.

II.5.3.1.1 Théorie du film

Il s'agit de la théorie la plus utilisée pour décrire le transfert de matière en ultrafiltration (Aimar, 1998).

L'accumulation du soluté dans la couche de polarisation résulte de deux phénomènes :

- un mouvement de convection vers la membrane, sous l'action du gradient de pression
- un mouvement de diffusion inverse, sous l'effet du gradient de concentration.

En régime stationnaire, l'égalité du flux entrant et sortant dans la portion de la couche limite comprise entre la membrane et la cote x , permet d'écrire :

$$J \cdot C_p = J \cdot C_x - D \frac{dC}{dx} \quad (I.16)$$

où $J \cdot C_p$: densité de flux massique ($\text{kg/m}^2\text{s}$)

$J \cdot C_x$: densité de flux massique convectif ($\text{kg/m}^2\text{s}$)

$D(dC/dx)$: densité de flux massique diffusionnel ($\text{kg/m}^2\text{s}$)

C_p : concentration en soluté dans le perméat (kg/m^3)

C_x : concentration de soluté dans la couche limite, à la cote x (kg/m^3)

J : densité de flux de perméat (m/s)

D : coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane-solution (m^2/s)

DC/dx : gradient de concentration.

L'expression de la densité de flux de perméat J , due à la polarisation, appelée aussi densité de flux apparente est obtenue après intégration de l'expression (I.16) sur toute l'épaisseur de la couche limite (0 à δ) :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} = K \ln \frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \quad (\text{I.17})$$

où K : coefficient de transfert de matière (m/s)

δ : épaisseur de la couche de polarisation (m)

C_o : concentration en soluté dans la solution (kg/m^3)

C_m : concentration en soluté à la surface de la membrane (kg/m^3)

Du point de vue de la filtration, en appliquant la loi Darcy, il faut ajouter à R_m une résistance supplémentaire, R_{cl} , qui tient compte de la présence de la couche de polarisation :

$$J = \left(\frac{1}{(R_m + R_{cl})} \right) \frac{\Delta P}{\eta} \quad (\text{I.18})$$

II.5.3.1.2 Théorie du gel

Dans le cas de la filtration de solutions macromoléculaires, la concentration C_m de la couche de polarisation s'élève jusqu'à atteindre la concentration de gel, C_g , du composé macromoléculaire et un gel se forme à l'interface membrane-solution (Maurel, 1974).

La formation de cette couche de gel est due au fait que les molécules séparées dans la solution, commencent à s'associer lorsqu'elles se retrouvent concentrées à la surface de la membrane. Cette couche de gel ainsi formée a des caractéristiques rhéologique et mécanique différentes de celle de la solution et constitue une seconde membrane (membrane dynamique) dont la résistance hydraulique est souvent supérieure à celle de la membrane filtrante. Dans ces conditions, les macromolécules ne peuvent plus passer au travers du système membranaire (couche de polarisation de concentration, couche de gel, membrane) et la concentration en

soluté dans le perméat tend vers zéro. L'expression de la densité de flux de perméat J s'écrit alors :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_g}{C_o} = K \ln \frac{C_g}{C_o} \quad (I.19)$$

Pour K fixée (conditions opératoires fixées) et pour C_g fixée (pour un soluté donné la concentration de formation du gel est fixée), la densité de flux de perméat atteint une valeur limite qui ne dépend que de la concentration de la solution d'alimentation.

Du point de vue de la filtration, en appliquant la loi de Darcy, il faut ajouter à R_m une résistance supplémentaire, R_g , de façon à tenir compte de la couche de gel :

$$J = \frac{\Delta P}{(R_m + R_{cl} + R_g) \eta} \quad (I.20)$$

II.5.3.1.3 Théorie de la pression osmotique

En ultrafiltration, la différence de concentration, de part et d'autre de la membrane, crée une différence de pression osmotique $\Delta\pi$ s'opposant à la pression appliquée ΔP (Mulder, 1996).

La pression de transfert efficace est alors $(\Delta P - \Delta\pi)$ et l'équation de la filtration s'écrit :

$$J = \frac{(\Delta P - \Delta\pi)}{R_m \eta} \quad (I.21)$$

avec $\Delta\pi$, différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

Pour des solutions macromoléculaires, la pression osmotique varie, avec la concentration, selon la relation polynomiale (Mulder, 1996 ; Zydney, 1996) :

$$\Delta\pi = B_1 C + B_2 C^2 + B_3 C^3 \quad (I.22)$$

où B_1 : coefficient de la loi de Van't Hoff pour des solutions infiniment diluées

B_2, B_3 : coefficient de correction pour une solution non idéale

C : concentration en soluté (kg/m³)

II.5.4 Colmatage de la membrane

La littérature est moins riche en modélisation concernant le colmatage de la membrane qu'en modélisation concernant la polarisation de concentration. La décroissance initiale du flux a toutefois été modélisée sous plusieurs formes.

Les mécanismes de colmatage et les modèles associés seront présentés dans le chapitre 5 (partie expérimentale). Aimar (1998) cite trois mécanismes de colmatage : adsorption des solutés sur la membrane, dépôt de matière par convection et dépôt de matière par gélification.

Adsorption des solutés sur la membrane

Sous l'effet d'interactions (ioniques, Van der Waals, liaisons hydrogène...), les solutés peuvent s'adsorber à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores. Cette adsorption dépend de la concentration en soluté et sera donc augmentée par la polarisation de concentration. La plupart des études portant sur ce phénomène ont été menées sur des solutions de protéines.

Dépôt de matière par convection

Des particules ou des macromolécules sont amenées par convection à la surface de la paroi et une certaine fraction forme un dépôt, ou gâteau.

Dépôt de matière par gélification

Durant la séparation sur membrane, l'apport de matière par convection vers la membrane induit des modifications des conditions physico-chimiques (concentration, force ionique, pH, etc.) et du comportement rhéologique du fluide à l'interface membranaire. Il peut en découler :

- des insolubilisations locales, pouvant conduire à la formation d'un gel
- un non-écoulement du fluide à traiter : de nombreux fluides biologiques possèdent, à forte concentration, des seuils d'écoulement, dépendant de la concentration, qui peuvent dépasser la contrainte de cisaillement à la paroi et empêcher la solution de s'écouler

- l'apparition de nouvelles espèces à l'interface membranaire et dans la structure poreuse de la membrane, du fait de différents phénomènes (réaction, agrégation colloïdale, dénaturation moléculaire, précipitation, etc.).

L'ensemble de ces phénomènes doit être pris en compte dans l'interprétation des origines du colmatage et dans l'élaboration de solutions techniques pour l'éviter.

II.5.4.1 Réduction ou élimination du colmatage

Le phénomène d'encrassement membranaire a un double effet sur les performances de l'ultrafiltration (Barnier et Muriel, 1989) :

- il limite le flux de perméat
- il perturbe la sélectivité de la membrane.

En effet, le taux de rejet qui devrait être une caractéristique intrinsèque de la membrane, est en réalité influencé par l'état de colmatage de celle-ci (formation d'un filtre additionnel) et par l'existence de la polarisation de concentration.

II.5.4.1.1 Prévention du colmatage

S'il n'est malheureusement pas possible d'éviter totalement le phénomène de colmatage, il existe différents moyens pour en limiter ou retarder l'apparition. On peut intervenir à trois niveaux : sur la membrane, sur la solution ou sur les conditions opératoires.

Choix de la membrane

La membrane ne doit pas être considérée comme une entité passive. Le diamètre de pore, la rugosité de la surface, le matériau membranaire et les conditions opératoires ont une influence sur le taux de rejet et le flux de perméat d'une membrane donnée (Fell et coll., 1990).

Le diamètre moyen des pores doit être choisi, dans la mesure du possible, de telle sorte qu'aucune particule ne puisse les obstruer, c'est à dire qu'il n'y ait pas coïncidence entre le diamètre des pores de la membrane et le diamètre des particules en suspension (Castellas et coll., 1984). La surface occupée par les pores joue aussi un rôle important sur l'ampleur du colmatage. Ainsi, lorsque la surface de pores est faible, un fort niveau d'adsorption dans le

cas des protéines, et donc une chute du flux transmembranaire plus importante sont observés. La membrane idéale aura donc une répartition étroite du seuil de coupure et une surface occupée par les pores importante (Brink et coll., 1990).

Le matériau membranaire doit être choisi en fonction de la solution à traiter, de façon à limiter au maximum les interactions possibles entre ces deux phases. La passivation préalable des membranes peut aussi permettre de réduire au maximum les interactions avec le soluté et donc d'éviter l'adsorption. On peut citer l'emploi de surfactants, ionique ou non, de solutions acides, le dépôt d'une couche de carbone.... Ces revêtements, s'ils sont réversibles, peuvent présenter l'avantage de pouvoir être modifiés et adaptés à une séparation donnée (Brink et coll., 1990).

Dans certains cas, une géométrie appropriée diminue le colmatage, en augmentant par exemple les forces de cisaillement.

Prétraitement de la solution initiale

Pour éviter les interactions membrane/soluté et le colmatage en général, on peut, en plus du conditionnement de la membrane, prétraiter la solution par ajout de produits complexants ou adsorbants (pour grossir les fines particules) par ajustement du pH, par élimination des particules colmatantes, par désinfection de la solution, par addition de produits antitartre (Rumeau, 1986 ; Taddei, 1987).

Choix des conditions opératoires

Une augmentation de la pression de travail augmente la valeur de la résistance hydraulique par diminution de la perméabilité du dépôt. Il est préférable de travailler à une pression inférieure à celle correspondant au flux limite (Taddei, 1986).

Différents procédés permettant de réduire la formation de la couche de polarisation. Par exemple, la superposition d'un champ électrique au dispositif d'ultrafiltration, permet de contrôler la formation de cette couche en agissant sur le mouvement des macromolécules chargées qui se dirigent alors de la membrane vers la solution. De plus, un champ électrique cyclique génère, par électrolyse, des bulles de gaz qui éliminent la couche colmatante (Freund, 1989).

Le choix de la filtration est généralement de type tangentielle, c'est à dire que le fluide circule parallèlement à la membrane, contrairement à la filtration classique qui est dite frontale. La filtration tangentielle permet de limiter l'accumulation de dépôts qui obturent la surface de filtration. Le liquide traversant la membrane est le filtrat ou le perméat. La solution qui concentre les espèces ne pouvant traverser la membrane est le rétentat.

II.5.4.1.2 Elimination du colmatage

Les différents moyens cités précédemment ne sont pas toujours suffisants pour assurer des performances satisfaisantes de l'installation d'ultrafiltration, surtout après un temps d'utilisation relativement long. Il faut donc essayer de nettoyer la membrane de façon à retrouver ses caractéristiques initiales.

Il existe essentiellement deux méthodes (Maurel, 1989) :

- nettoyage à contre-courant : sur membranes minérales, ce traitement consiste à envoyer, à intervalles fixes et pendant un laps de temps très court, du perméat à contre courant dans la membrane, afin de déboucher les pores et de décoller le dépôt
- lavage chimique : un nettoyage périodique est obligatoire pour fragmenter et disperser les solutés déposés en surface et à l'intérieur de la membrane.

Les agents chimiques sont nombreux et doivent être adaptés aux produits colmatants et à la membrane de façon à éviter toute aggravation du colmatage. Les principaux agents chimiques sont (Liu et coll.; Zeman et Zydney, 1996) :

- NaOH permet d'éliminer les matières organiques (hydrolyse, solubilisation)
- HCl est très souvent utilisé pour débarrasser la membrane des sels de calcium
- des oxydants et/ou des désinfectants (NaClO , H_2O_2), surtout employés pour leur action bactéricide. Ils permettent également une certaine élimination de la pollution organique grâce à leur pouvoir oxydant élevé (oxydation, désinfection).

II.6. Couplage complexation-ultrafiltration

II.6.1 Principe

Une membrane d'ultrafiltration étant une barrière macromoléculaire, les ions usuels la traversent facilement. L'idée est alors d'augmenter artificiellement leur taille en les

complexant par une macromolécule qui sera retenue par la membrane. Ce principe a été pour la première fois proposé par Michaels en 1968.

Ainsi en ajoutant un macroligand à une solution métallique, si les complexes macroligand-ion métallique sont stables et retenus correctement par la membrane, on récupère d'une part une solution concentrée de complexes métalliques, le rétentat, et d'autre part une solution épurée, le perméat.

Au lieu d'utiliser des membranes d'osmose inverse qui peuvent retenir directement les cations métalliques, le couplage complexation-ultrafiltration permet de travailler à plus faibles pressions avec des membranes d'ultrafiltration qui ont une perméabilité bien supérieure. La complexation avec une macromolécule est ainsi un moyen d'introduire une sélectivité dans la séparation des cations selon la stabilité des complexes macroligand-ion métallique formés.

La Figure I.9 illustre le principe du couplage complexation-ultrafiltration.

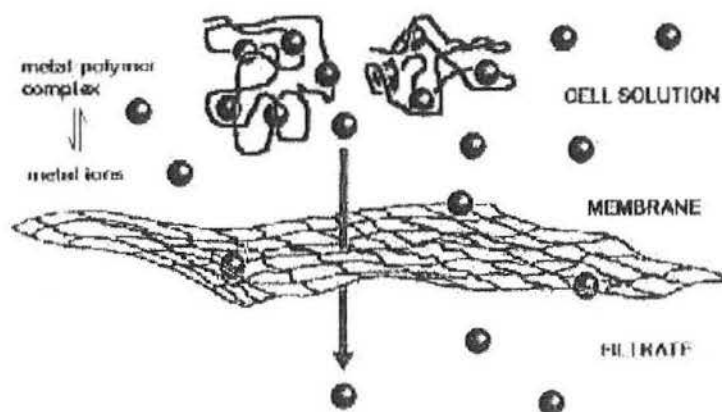


Figure I.9. Principe du couplage complexation-ultrafiltration (Rivas et coll., 2003)

II.6.2 Les polymères

Les membranes poreuses les plus performantes permettent aujourd'hui d'atteindre des diamètre de pores de l'ordre de quelques nanomètres. Il est possible de réaliser une opération de filtration à l'échelle moléculaire. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que l'énergie à apporter au système pour réaliser l'opération, sera d'autant plus importante que le diamètre des pores sera petit, car le transfert membranaire devient alors plus difficile.

Il faut trouver un bon compromis entre le diamètre de pores de la membrane, le débit, la nature et la taille du polymère utilisé. Le choix du couple polymère-membrane est important, et nous allons énoncer les principales propriétés que doivent posséder les polymères utilisés en tant qu'agent complexant dans le procédé.

II.6.2.1 Qualités requises

Pour être utilisé dans le couplage complexation-ultrafiltration, le polymère doit répondre à différents exigences (Geckeler, 2000) :

- le polymère ainsi que ses complexes doivent être solubles dans l'eau
- il doit avoir une capacité de charge élevée, ce qui permet de l'utiliser à faible concentration et limiter la polarisation de concentration
- son poids moléculaire doit être suffisamment élevé pour qu'il soit retenu complètement par la membrane
- il doit être sélectif dans le but d'une séparation des métaux
- il doit avoir une bonne stabilité chimique pour qu'il puisse être recyclé
- il doit enfin être économiquement compétitif.

II.6.2.2 Les polymères utilisés

D'après la bibliographie, une classe de composés répond à ces critères et est classiquement utilisée dans les opérations de complexation-ultrafiltration : ce sont les polyélectrolytes. Les polyélectrolytes sont des polymères à chaîne flexible qui possèdent des groupements ionisables. Ces groupements les rendent solubles en milieu aqueux et leur permettent de complexer les cations métalliques.

Trois groupes de macroligands sont utilisés :

- les polyélectrolytes portant des fonctions ionisables comme les fonctions amine ou carboxyle. On peut citer la poly(éthylèneimine) (PEI) et l'acide polyacrylique (PAA) (Rivas et coll. 2003)
- les polyélectrolytes industriels modifiés par des fonctions complexantes ou chélatantes pour augmenter leur sélectivité. Ce sont des polymères modifiés à base de PEI tels que la PEI modifiée par l'acide N-méthylhydroxamique (Bisset et coll. 2003), la PEI/éthyl thiol, la PEI/N-méthylthiourée, la PEI modifiée par l'acide mercaptosuccinique (Gohdes et coll. 2001)

- les polymères synthétiques obtenus par polymérisation ou copolymérisation de monomères contenant une fonction complexante, tels que les polymères à base d'acide acrylique, la vinylméthyl cétone, l'acide vinylsulfonique (Geckeler et coll., 1980).

Les macroligands naturels peuvent également être utilisés pour le procédé de complexation-ultrafiltration. Le chitosane fait partie de ce type de macroligand. Juang et coll. (2000) ont étudié la récupération du cuivre, cobalt, nickel et zinc par le couplage complexation-ultrafiltration avec du chitosane.

Le Tableau I.4. présente les principaux polymères utilisés au cours d'études de récupération de métaux par le couplage complexation-ultrafiltration.

Tableau I.4 Polymères utilisés pour le couplage complexation-ultrafiltration (Rivas, 2003)

Polymères	Métaux
PHEI	Cd, Pb, Sr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe, Cr
PAEI	Cd, Pb, Sr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe, Cr
PEI	Cd, Pb, Sr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe, Cr
PALA	Cu, Co, Ni
PAm	Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Co, Hg, Fe, Cr
PAA	Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PMA	Ag, Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PAAA	Ag, Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PAP	Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PMPTA	Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PDDA	Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, CO, Cr, Fe
PSS	Ag, Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PAPS	Ag, Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PVPhA	Ag, Cd, Hg, Ni, Cu, Zn, Co, Cr
PMAAMSA	Ca, Zn

Avec PHEI : poly(N-hydroxyéthyle)éthylèneimine

PAEI : poly(N-acétyle)éthylèneimine

PEI : poly(éthylèneimine)

PALA : poly(allylamine)

PAm : poly(acrylamide)

PAA: acide polyacrylique

PMA: acide poly(méthacrylique)

PAAA : acide poly(alpha-acéthyleamino acrylique)

PAP : poly(N-méthyle-N'-méthacryloypiperazine)

PMPTA : poly((3-(méthacryloylamino)propyl) chlorure de triméthyleammonium)
PDDA : poly(diallyl diméthyleammonium chloride)
PSS : poly(sodium 4-styrènesulfonate)
PAPS : poly(acide 2-acrylamido-2-méthyle-1-propnesulfonique)
PVPhA : acide poly(vinylphosponique)
PMAAMSA : acide poly(N-méthacryloyl-4-aminosalicylique)

II.6.3 La performance du couplage complexation-ultrafiltration

Les cations métalliques sont retenus par la membrane car il sont complexés par le polymère. Leur rétention dépend donc de la rétention du polymère lui-même et de la stabilité des complexes formés.

II.6.3.1 Rétention des polymères

En ultrafiltration le comportement des protéines globulaires et des macromolécules à chaîne flexible est différent. Pour un même poids moléculaire, la rétention des macromolécules flexibles en solution est plus faible que celle des protéines globulaires et diminue quand la pression augmente. Plusieurs explications sont proposées pour le passage des molécules à travers la membrane. La plus classique est que les macromolécules, soumises au gradient de vitesse transversal du flux de perméat à l'entrée des pores, sont étirées dans le sens de cet écoulement et peuvent alors s'introduire dans des pores. D'autres explications pour cette fuite à travers la membrane est l'effet prépondérant de la couche de la polarisation ou bien simplement l'existence de différentes conformations du polymère (Sudareva et coll., 1991). Dans le cas des macromolécules flexibles, la rétention ne dépend pas uniquement du poids moléculaire des espèces.

Staub et coll. (1984) ont étudié la rétention des macromolécules sur une membrane neutre et une membrane chargée négativement. Ils ont observé que, quelle que soit la nature de la membrane, les composés rigides et chargés négativement étaient mieux retenus que les composés rigides et neutres, eux mêmes mieux retenus que les composés flexibles et neutres. Ainsi la charge de la macromolécule a une influence sur sa rétention mais ce facteur a d'autant plus d'importance que la taille de la molécule est proche de celle des pores de la membrane.

Sebille et coll. (1987) ont observé que la rétention avec des membranes en cellulose d'un dextrane de poids moléculaire égal à 40 kDa n'était quantitative qu'avec une membrane de seuil de coupure égal à 1 kDa. Ceci est dû au fait que les dextrans sont des macromolécules à chaîne flexible et également à la polydispersion des dimensions des pores de la membrane.

II.6.3.2 Rétention des métaux

Notons tout d'abord que la rétention des cations métalliques en absence de macroligand n'est pas toujours nulle malgré leur petite taille (Staub et coll., 1984 ; Masse et coll., 1987). On rencontre parfois des phénomènes d'adsorption sur la membrane qui dépendent surtout de la nature de celle-ci, de celle de l'électrolyte et également des conditions opératoires.

Régie par la chimie des solutions, la stabilité des complexes est liée au pH, aux concentrations du ligand, à la présence de sels ou autres ligands en solution, à la force ionique et à la température. Les effets de la variation du pH et du rapport des concentrations du ligand et du métal sont les plus importants et sont systématiquement étudiés. La capacité de charge du polymère varie avec le pH. En milieu alcalin, la formation des hydroxydes métalliques entre en compétition avec la complexation des cations par le polymère. Dans certain cas, la rétention n'est pas modifiée car les hydroxydes sont également retenus par la membrane (Juang et coll., 1993 ; Masse et coll., 1987).

En ce qui concerne l'excès de ligand par rapport au métal, il est clair que plus celui-ci est important, meilleure est la rétention mais on est alors limité par l'augmentation de la viscosité de la solution, et par le coût potentiel des procédés.

II.7 Applications du couplage complexation-ultrafiltration

Le couplage complexation-ultrafiltration peut être utilisé pour piéger des ions métalliques, les concentrer (y compris pour un objectif analytique) mais aussi pour évaluer des constantes de complexation.

Ce procédé est utilisé également pour l'affinage de l'eau potable après ajout de charbon actif en poudre pour piéger les molécules responsables de mauvais goût.

II.7.1 Détermination des constantes d'équilibre

Le couplage complexation-ultrafiltration est utilisé comme méthode de détermination des constantes de formation des complexes polymère-métal (Rumeau et coll. 1992). Cette détermination est basée sur l'hypothèse que les complexes polymère-métal sont totalement retenus par la membrane. Il faut donc s'assurer de la bonne rétention des macromolécules et opérer dans des conditions telles qu'elles ne se déforment pas et que la concentration de la polarisation reste stable (Aulas et coll. 1980). Dans ces conditions, la concentration de métal mesurée dans le perméat correspond à la quantité de métal non complexé. Les constantes obtenues peuvent être alors comparées à celles obtenues par des méthodes classiques comme la potentiométrie pour les polyélectrolytes.

Inversement, d'autres études ont cherché à prévoir la rétention des métaux à partir de la connaissance de ces constantes (Juang et coll., 1993 ; Masse et coll., 1987) avant de comparer les performances de rétention prévues aux résultats expérimentaux.

II.7.2 Séparation sélective de cations métalliques

Quelques opérations de séparation sélective de métaux ont été envisagées mais, en général, la sélectivité du polymère limite le procédé. Avec un acide polyacrylique, la séparation d'argent(I)-cuivre(II) est cependant réalisable et un facteur de séparation de 75 est obtenu (Persin et coll., 1989). Pour le mélange nickel(II)-cuivre(II) le plus grand facteur de séparation observé était 35 mais les auteurs pensent que des phénomènes de précipitation sont intervenus et ont faussé les résultats (Masse et coll., 1987).

II.7.3 Concentration de métaux et épuration de solutions

Les polymères les plus utilisés comme le PAA (acide polyacrylique) et la PEI (polyéthylèneimine) complexent en effet un grand nombre d'éléments et font du couplage complexation-ultrafiltration une technique particulièrement adaptée au traitement de solutions métallifères diluées. En retenant les cations métalliques, cette technique permet à la fois la concentration des métaux et l'épuration de la solution. En fonction du but recherché, des dispositifs opératoires différents sont mis en œuvre (Baticle et coll., 2000). Un dispositif de couplage complexation-ultrafiltration est suffisant pour la rétention du métal, par contre un

dispositif de décomplexation du rétentat est nécessaire, si la régénération de l'agent complexant fait partie de l'objectif de la recherche.

II.7.4 Recyclage du polymère et récupération des métaux

Dans cette étude (Volchek et coll., 1993), la solution concentrée de complexes métallifères est destinée à être inertée avant la mise en décharge. Dans cet exemple le polymère est consommé dans le procédé. En effet, et spécialement pour des opérations en continu et lorsqu'on utilise des polymères chers, il est important de pouvoir recycler le polymère.

Le recyclage du polymère passe par la décomplexation des métaux qui peut être faite par l'ajout d'un autre complexant, par acidification (protolyse) ou par électrolyse.

L'ajout d'un complexant s'il forme des complexes plus stables avec les métaux permet de recycler le polymère mais empêche la récupération directe des métaux. L'acidification est une méthode simple et rapide qui fonctionne avec la plupart des polymères.

Après décomplexation, le polymère est recyclé par reconcentration dans une deuxième unité d'ultrafiltration. L'acidification entraîne une dilution du concentrat. En revanche, la rétention du polymère peut être modifiée en milieu acide ce qui peut limiter la récupération du polyélectrolyte.

II.8 Agent complexant

Les deux agents complexants utilisés dans cette étude sont le chitosane (biopolymère) et la PEI (polymère synthétique).

II.8.1 Le chitosane

II.8.1.1 Présentation générale

Le chitosane, poly(β -(1-4)-2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose), est un biopolymère dérivé de la chitine, poly(β -(1-4)-2-acétamido-2-désoxy-D-glucopyranose), qui a été mis en évidence la première fois par Claude Rouget en 1859. Après chauffage de la chitine sous reflux avec KOH, il obtient une chitine modifiée soluble dans les acides organiques. Hoppe-Seyler en

1894 lorsqu'il chauffa de la chitine à 170°C avec de l'hydroxyde de potassium mit en évidence également ce produit qu'il appela chitosane.

Les ressources naturelles de la chitine (toutes sources confondues) en font l'un des biopolymères les plus abondants dans la nature après la cellulose (Cardenas et coll., 1993). Malgré tout, seulement 150000 tonnes par an sont disponibles sur le marché car une quantité importante de chitine reste dans les océans sous des formes difficilement extractibles. On trouve la chitine dans la carapace des crustacés, dans le tégument des insectes et dans les parois de certains champignons filamenteux. Les carapaces de crustacés peuvent en contenir jusqu'à 70% en masse sèche.

La Figure I.10 illustre la structure de la chitine et du chitosane.

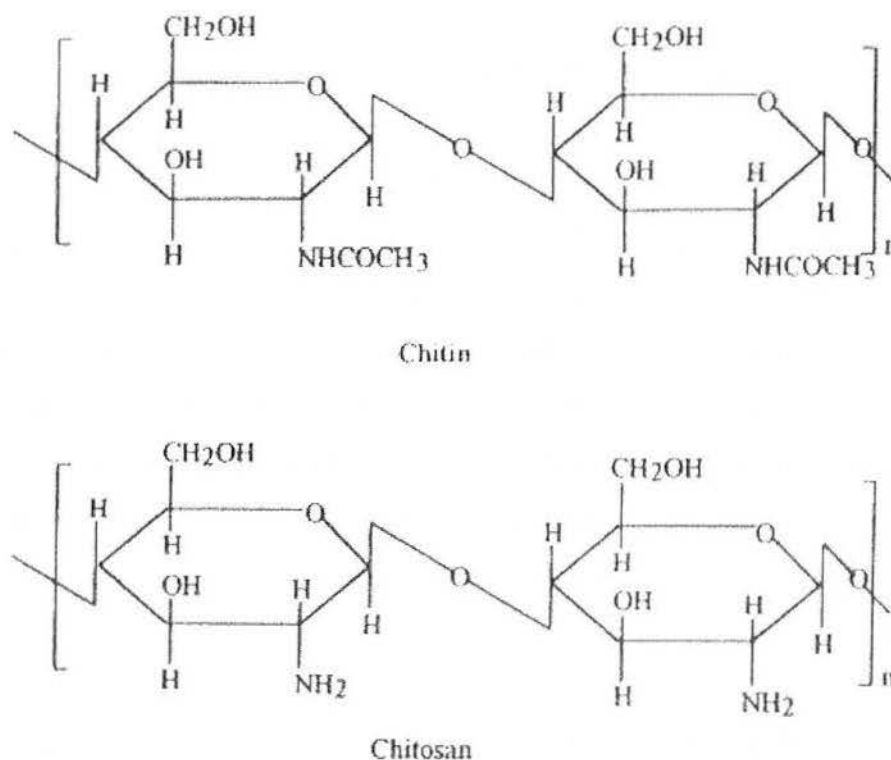


Figure I.10. Structure de la chitine et du chitosane (Kumar, 2000)

II.8.1.2 A l'origine : la chitine

La chitine est un matériau organique dont la structure se rapproche de celle de la cellulose. C'est un copolymère constitué d'unités monomériques de D-glucosamine et N-acétyl D-

glucosamine. Le principal produit dérivé de la chitine est le chitosane obtenu par N-désacétylation alcaline de la chitine (Roberts, 1992).

Dans le règne animal, la chitine est un élément structural important des téguments de certains invertébrés tels les insectes, les mollusques, les crustacés, les nématodes. Dans le règne végétal, elle n'est signalée que dans les parois cellulaires de champignons et de certaines algues chlorophycées. Elle est présente naturellement sous forme cristalline. Il n'existe pas un seul type de chitine mais des polymères qui diffèrent par la taille, le pourcentage de désacétylation, l'état plus ou moins cristallin. L'hydrolyse basique de la chitine aboutit au chitosane, une chitine suffisamment désacétylée pour devenir soluble en milieu acide dilué (Seng, 1988)

II.8.1.3 Fabrication du chitosane

Le chitosane est obtenu par N-désacétylation de la chitine en milieu basique concentré et chaud (à la température d'ébullition ou au moins supérieur à 70/80°C). Avant son utilisation, la chitine subit un traitement de purification, en deux étapes, une déprotéinisation suivie d'une déminéralisation. Plusieurs procédés sont décrits dans la littérature et font appel à des réactifs différents (Roberts, 1992). Dans un premier temps, les carapaces de crabe sont broyées finement pour augmenter la surface de contact et ainsi l'efficacité des traitements ultérieurs. La poudre obtenue est déminéralisée par un traitement à l'acide chlorhydrique à froid. A ce stade du traitement, la matière première contient encore des protéines qui sont éliminées par une hydrolyse enzymatique avec de la pepsine ou de la trypsine, ou par une hydrolyse alcaline. La réaction de désacétylation est réalisée à 90°C dans un bain de soude caustique à 50%.

Les pigments roses ou jaunes présents dans le produit sont éliminés par un traitement oxydant très doux à base d'eau oxygénée. Le rendement global de la réaction est faible puisque 100 kg de carapaces de crabe ainsi traités permettent d'obtenir seulement 9 kg de chitosane (Dambies, 2000).

II.8.1.4 Propriétés chimiques

Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions concentrées d'acides minéraux, les bases et les solvants organiques. Dans les acides organiques dilués, la protonation des groupes aminés provoque la solubilisation du chitosane suivant l'équation (Grant et coll., 1989) :



La solubilisation du chitosane en milieu acide est attribuée à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère (Belamie et coll., 1997). Cette solubilité dépend toutefois de l'acide utilisé. Le chitosane est ainsi partiellement soluble dans les acides dilués comme les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique à l'exception de l'acide sulfurique (Roberts, 1992).

Viscosité

La dissolution du chitosane dans les acides organiques permet d'obtenir des solutions visqueuses du biopolymère. La viscosité de ces solutions augmente avec la concentration en chitosane et lorsque la température diminue (Roberts, 1992). Dans une solution d'acide chlorhydrique 0,01 M, avec du chitosane désacétylé à 83%, Chen et Tsaih (1998) montrent que la viscosité intrinsèque des solutions diminue de façon linéaire lorsque la température augmente quelle que soit la masse moléculaire du chitosane. D'autres facteurs influent sur la viscosité des solutions de chitosane : le degré de désacétylation, la masse moléculaire, la concentration en chitosane ainsi que la force ionique et le pH du milieu (Roberts, 1992 ; Ravi Kumar, 2000). En outre, la viscosité des solutions diminue avec le temps, de manière rapide durant les premières heures si bien que la viscosité est habituellement donnée après 24 heures de mise en solution. La conservation du chitosane en solution semble poser des problèmes, le chitosane se dégrade en fonction du temps par hydrolyse des liaisons $\beta(1-4)$ entre les monomères (Roberts, 1992).

La connaissance de la viscosité permet d'accéder à la masse moléculaire du chitosane par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (Colfen et coll., 2001) :

$$[\eta] = KM_w^a \quad (I.24)$$

avec :

- M_w : masse moléculaire du soluté polymère supposé isomoléculaire (g/mol)
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque extrapolée pour une concentration nulle en soluté (dL/g)
- K et a : constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée.

Cristallinité

L'évaluation de la cristallinité du chitosane est d'une grande importance pour expliquer certaines caractéristiques au niveau de l'adsorption. Elle est en effet susceptible de contrôler l'accessibilité aux sites de sorption. L'arrangement des chaînes polymériques est conditionné par l'origine de la chitine. Trois types de chitine ont été identifiées : α -chitine (pour les crabes et les crevettes), β -chitine (pour les calmars) et γ -chitine (dans les cuticules de céphalopodes) qui correspondent respectivement à des arrangements anti-parallèle, parallèle et alterné des chaînes de polymère. La Figure I.11 illustre l'arrangement des chaînes polymériques de la chitine.

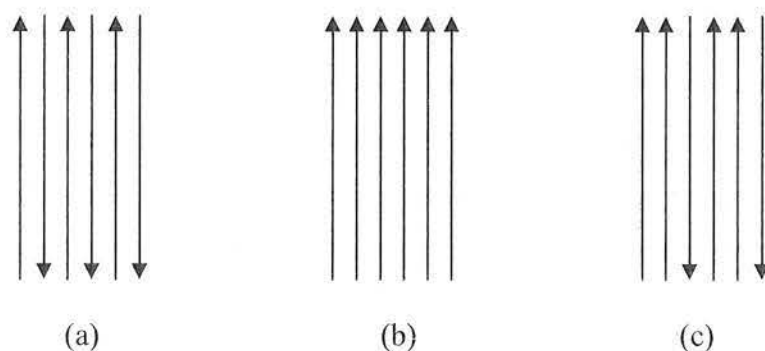


Figure I.11. Arrangement des chaînes polymériques de la chitine : (a) α -chitine (b) β -chitine (c) γ -chitine (Roberts, 1992)

La chitine α présente de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires, responsables d'une plus faible solubilité par rapport à la chitine β (Tolaimate et coll., 2000). Après extraction ou dissolution du polymère, la cristallinité est modifiée. Les interactions entre le chitosane et les ions métallifères ou les acides provoquent d'importantes modifications au niveau de la cristallinité du matériau (Okuyama et coll., 1997 et 2000).

Les premières études par diffraction des rayons X sur la chitine et le chitosane ont été réalisées par Clark et Smith en 1936, et montrent que le chitosane cristallise dans un système orthorhombique de paramètre de maille $a = 8,9 \text{ \AA}$, $b = 10,25 \text{ \AA}$, et $c = 17 \text{ \AA}$ (Roberts, 1992). Ces observations sont en accord avec les travaux de Okuyama et coll. (1997). Trois formes tridimensionnelles ont été répertoriées pour la molécule de chitosane (Ogawa et Yui, 1993 et 1994) : les formes cristallines hydratées comprenant trois polymorphes notés tendon (forte réflexion à un angle de diffraction de $10,4^\circ$), forme II (forte réflexion à un angle de diffraction de $10,6^\circ$) et 1-2 (forte réflexion à des angles de diffraction de $10,7$ et $15,4^\circ$), les formes cristallines anhydres appelées « annealed » (forte réflexion à un angle de diffraction de 15°) et les formes non cristallines.

II.8.1.5 Utilisation du chitosane dans le domaine du traitement de l'eau

Dans l'industrie agroalimentaire, ses propriétés coagulantes peuvent être exploitées pour faciliter la précipitation de particules colloïdales dispersées dans les déchets alimentaires (Zaritzky et coll., 1997). Son utilisation est cependant très restreinte dans ce cas, car il est largement concurrencé par les flocculants synthétiques. Ses propriétés de floculation sont également exploitées pour l'élimination de bactéries dans les eaux usées (Strand et coll., 2002), le traitement d'eau de rivières (Divakaran et Pillai, 2002), l'élimination de colloïdes minéraux (Roussy et coll., 2004).

Dans le cadre du traitement des eaux, le chitosane présente de grandes capacités de fixation de molécules telles que les pesticides, les protéines et les colorants (Yoshizuka et coll., 2000 ; Dumitriu et Chornet, 1998 ; Kumar, 2000).

Concernant l'utilisation du chitosane en traitement de métaux, on peut citer deux procédés employés : l'adsorption et le couplage complexation-ultrafiltration. Dans le cas du traitement d'effluents contenant des métaux dissous, le chitosane peut être utilisé comme adsorbant ou complexant. L'interaction chitosane-métaux est également décrite : chélation, échange d'ions, et complexe ternaire.

Juang et coll. (2000) ont étudié l'ultrafiltration de solution du cuivre et du zinc en présence du chitosane comme agent complexant. Des paramètres étudiés, le pH est le plus déterminant dans le procédé.

II.8.2.1 Présentation générale

Le Figure I.12 montre la structure de la PEI linéaire et la PEI ramifiée

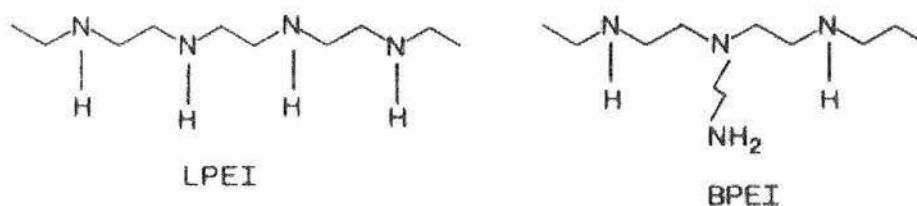


Figure I.12. Structure de la PEI linéaire (LPEI) et de la PEI ramifiée (BPEI)
(Kobayashi et coll., 1987)

70

II.8.2.2 Utilisation de la PEI dans le domaine du traitement de l'eau

La première application commerciale de la PEI a été la rétention des pigments inorganiques (carbonate de calcium, dioxyde de titane) et la fixation de substances non pigmentées pour l'industrie papetière et textile (Urreaga et coll., 2004 ; Ceravollo et coll., 2002 ; Gholian et coll., 1997).

La PEI est souvent utilisée pour le traitement d'effluents industriels (Bolton, 1995), en particulier en coagulation-floculation. Glaser et Edzwald (1979) ont montré la possibilité de la coagulation et la filtration directe d'acide humique en utilisant la PEI à pH légèrement acide (5,5-6). L'influence du poids moléculaire de la PEI a été testée. Ils observent que la déstabilisation de l'acide humique est indépendante de la masse molaire de la PEI utilisée.

Geckeler (1996) rapporte que la PEI est largement utilisée pour le traitement de l'eau usée et de l'eau naturelle. Dans ce cas, la PEI est utilisée comme agent complexant dans le couplage "complexation-ultrafiltration".

PEI et métaux

La PEI a été également étudiée pour sa capacité à fixer les métaux. Il existe de nombreuses publications sur l'interaction de la PEI et des métaux dans le couplage complexation-ultrafiltration. Molinari et coll. (2004) ont étudié l'interaction du cuivre, à basse concentration, avec la PEI. Ils ont montré que de faibles variations des conditions opératoires (pH, concentration en métal et en polymère, pression transmembranaire) autour des conditions optimales affectent fortement la performance de récupération du cuivre. Ils ont étudié également l'utilisation de différentes membranes d'ultrafiltration pour la récupération des métaux en provenance de différents effluents. Différentes membranes ont été testées : IRIS 10 kDa, FS 40 kDa, GR 40 kDa, IRIS 30 kDa et PAN 40 kDa. La membrane PAN 40 kDa (polyacrylonitrile) donne le meilleur résultat pour la complexation-ultrafiltration du cuivre, le taux de rétention du cuivre se situe vers 98%.

Kryvoruchko et coll. (2004) ont utilisé la PEI pour le traitement d'uranium (VI). Une étude sur l'effet du pH a été réalisée. La rétention d'uranium (VI) en l'absence de polymère est maximale à pH 9 (95%). En utilisant la PEI, la rétention est améliorée (99%) pour $5 < \text{pH} < 9$.

avec le rapport de concentration $\frac{[PEI]}{[U(VI)]}$ égal à 4 :1. Ils notent une diminution du flux de perméat quand le pH augmente.

Barron-Zambrano et coll. (2004) ont étudié le couplage complexation-ultrafiltration-électrolyse en utilisant la PEI pour la récupération du mercure dans des effluents industriels. Dans l'ensemble de cette technique de couplage, le pH de la solution et l'intensité de courant sont les paramètres importants. La rétention du mercure excède 90%. Une étude similaire pour le traitement du nickel est réalisée par Baticle et coll. (2000). La variation de la force ionique (ajout de sel) n'a qu'un effet limité sur la rétention du nickel. Différentes conditions opératoires ont été étudiées pour optimiser le procédé. Toutes les expériences ont été réalisées avec des membranes IRIS (le seuil de coupure 40 kDa). Le flux de perméat obtenu, à 29°C, augmente avec la pression appliquée.

Pastor et coll. (2002) ont établi une corrélation entre le flux de perméat et la rétention du mercure. Ils ont testé différentes membranes (caractérisées par des seuils de coupure différents). Ils ont montré que la rétention du mercure est maximale (90%) quand le rapport molaire $\frac{[Hg]}{[PEI]}$ approche 1:1.

Le traitement de solutions contenant du cobalt et du nickel est étudié par Kryvoruchko et coll. (2002). La rétention maximale du cobalt est de 95% et celle du nickel de 99%. Ils ont vérifié l'impact de différents paramètres opératoires. La rétention des métaux augmente lorsque la concentration de polymère augmente. La rétention du nickel augmente de 40 à 99% lorsque la concentration en PEI utilisée augmente de 5 à 50 mg/L (à 200 kPa). Pour la même condition, la rétention du cobalt augmente de 20 à 90%. La pression n'a pas une influence significative sur la rétention des métaux. La rétention du nickel reste stable à 99% lorsque la pression augmente de 200 à 400 kPa (concentration en PEI 50 mg/L). La même tendance est observée pour la rétention du cobalt (la rétention se stabilise à 90%). Le flux de perméat diminue lorsque la concentration de polymère augmente. Dans le cas de la récupération du cobalt, à 400 kPa, le flux de perméat diminue de moitié lorsque la concentration en PEI augmente de 5 à 50 mg/L.

Juang et coll. (2000) ont étudié l'interaction du cuivre avec la PEI. Ils ont ainsi montré l'important rôle du pH pour la récupération du métal qui est proportionnelle à la concentration du polymère. La présence de sels perturbe la rétention du métal, contrairement aux conclusions de Baticle et coll. (2000). Une partie importante de leur travail porte sur l'étude du colmatage des membranes. Le colmatage suit la théorie de filtration sur gâteau. Deux membranes en cellulose ont été utilisées, YM 10 (10 kDa) et YM 30 (30 kDa). Ils ont trouvé que l'indice de colmatage de membrane YM 30 est plus élevée que celle de YM 10.

Yilmaz et coll. (1998) ont étudié l'effet de paramètres opératoires (rapport molaire $\frac{[Hg]}{[PEI]}$, concentrations en mercure et en PEI, pression transmembranaire) sur la rétention du mercure. L'augmentation de la température entraîne la diminution de la rétention du mercure, mais la présence de Ca n'exerce aucun effet sur la performance de récupération.

Volchek et coll. (1993) ont comparé la performance de la PEI pour le traitement du cuivre, du nickel, du zinc et du cobalt. Ils ont établi une classification de l'affinité de la PEI avec ces métaux : $Cu > Ni > Zn > Co$. La PEI permet une meilleure rétention des métaux que les autres polymères testés dans cette étude [PAA (acide polyacrylique), MC (polyhexaméthylenguanidine chlorhydrique), VBAC (chlorure de poly-2-vinyl N-benzyltriméthyl-ammonium), VA-212 (polybisdiméthylaminoisopropyl méthacrylate, chlorure de benzyl alkylate)].

La structure de la PEI, caractérisée par la présence de fonctions aminées, fortement réactives et faciles à modifier chimiquement, a conduit certaines équipes à proposer des dérivés de la PEI. Gohdes et coll. (2001) ont préparé des PEI modifiées pour le traitement des métaux lourds tels que Hg, Cd, Pb, Cu et Ni. Pour ce faire ils ont procédé au greffage d'anyhydride mercaptosuccinique, de sulfure d'éthylène et de méthylthiocyanate sur la PEI pour obtenir la PEI-MSA, la PEI-ET, la PEI-TU, respectivement. La Figure I.13 montre la structure des PEI modifiées.

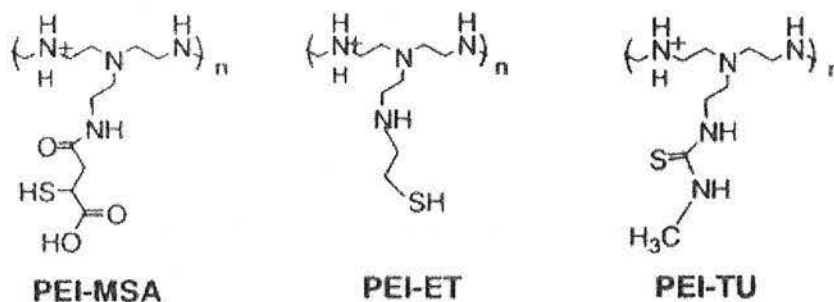


Figure I.13. Structure de la PEI-MSA, la PEI-ET, la PEI-TU (Gohdes et coll., 2001)

En général l'introduction de sulfure sur la PEI augmente la capacité de fixation des métaux à pH proche de la neutralité. Le mercure est plus efficacement fixé par la PEI-ET et la PEI-MSU. Ils se sont également intéressés aux propriétés de rétention sélective. En solutions multi-composants ils observent que le mercure et le cuivre sont mieux retenus par la PEI-ET et la PEI-TU que le nickel, le plomb et le cadmium.

III. Conclusions

Le mercure est un métal lourd utilisé notamment dans l'industrie électrique et l'industrie chimique. Le rejet de mercure dans l'environnement représente un danger potentiel pour la santé humaine en raison de sa réactivité avec les composés organiques et de sa bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. La législation se fait donc plus contraignante en matière d'utilisation et de rejet.

Diverses techniques sont disponibles pour le traitement d'effluents métallifères. L'adsorption est un procédé alternatif aux techniques conventionnelles de précipitation. Si le charbon actif et les résines synthétiques représentent les matériaux les plus fréquemment utilisés en matière d'adsorption, les biopolymères (chitosane, alginate, ...) font l'objet d'un nombre croissant d'études.

Le chitosane peut être utilisé à l'état solide pour le procédé d'adsorption ou sous forme dissoute pour complexer les métaux en préalable d'une séparation physique (technique à membrane ultrafiltration). C'est ainsi que le chitosane (comme d'autres polymères aminés (la PEI par exemple)) peut être utilisé dans le couplage complexation-ultrafiltration.

CHAPITRE 2
ETUDE DE L'ULTRAFILTRATION
DES MACRMOLECULES A CHAINE FLEXIBLE

CHAPITRE 2

ETUDE DE L'ULTRAFILTRATION

DES MACROMOLECULES A CHAINE FLEXIBLE

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'ultrafiltration des solutions contenant des macromolécules à chaîne flexible : le chitosane et la PEI.

Dans ce chapitre, des théories concernant le transfert des macromolécules à chaînes flexibles et les résultats d'expériences réalisées seront présentés.

II.1 Introduction

L'ultrafiltration de polymères à chaîne flexible est influencée par le débit transmembranaire (et/ou la différence de pression). Un phénomène souvent observé est la décroissance du taux de rejet lorsque la pression augmente.

Deux approches ont été retenues pour décrire et expliquer ce phénomène. La première consiste à expliquer la chute du taux de rejet avec l'augmentation de la pression, par la déformation et l'orientation des chaînes macromoléculaires flexibles sous l'action du gradient de vitesse à l'entrée des pores (Barnier, 1986 ; Nguyen, 1980 ; Long et coll., 1984 ; Adamski et coll., 1987). La deuxième approche, prend en compte le modèle de la couche de polarisation (Balmann et coll., 1989 ; Sudareva et coll., 1991 ; Bottino et coll., 1984 ; Kasperchik et coll., 1990).

II.2 Déformation de macromolécules

Pour les macromolécules à chaîne flexible, de grandes déformations peuvent exister dans les écoulements lorsque le gradient de vitesse dépasse une certaine valeur critique, représentant l'inverse d'un temps caractéristique de la solution macromoléculaire (Nguyen et coll., 1983 ; Daoudi et coll., 1978).

Pour une solution diluée, le temps de relaxation de Zimm τ_z est une bonne approximation de ce temps caractéristique :

$$\tau_z = \frac{\eta_0 R_F^3}{k_B T} \quad (\text{II.1})$$

avec η_0 : viscosité du solvant (Pa.s)

k_B : constante de Boltzmann (J/K)

T : température (K)

R_F : rayon de giration de Flory (m)

R_F est déterminé par :

$$[\eta] M = (\phi/63.2) R_F^3 \quad (\text{II.2})$$

avec $[\eta]$: viscosité intrinsèque du polymère (mg/L)

M : masse molaire

ϕ : constante de Kirkwood-Riseman ($2,8 \cdot 10^{23}$)

Pour des solutions semi-diluées (où il y a recouvrement des chaînes), le temps caractéristique serait plus proche du temps de reptation :

$$\tau_R = \tau_z \left(\frac{C}{C^*} \right)^{3/2} \quad (\text{II.3})$$

avec C : concentration en soluté de la solution (mg/L)

C^* : N/R_F^3

N : degré de polymérisation (%)

Or, en ultrafiltration, il existe un gradient de vitesse longitudinal, dans le sens de l'écoulement, mais aussi transversal, à l'entrée d'un pore, et qui peut atteindre un niveau important. Une macromolécule flexible peut alors être étirée dans le sens de cet écoulement, de telle façon qu'elle se présente à l'entrée du pore avec une section transversale inférieure à celle de ce dernier. Ceci rend possible le passage de la molécule.

De plus lorsque le rayon du pore diminue progressivement à partir d'une ouverture de dimension bien plus grande que celle de la macromolécule, le flux critique à partir duquel il y a entraînement des macromolécules à travers le pore, est bien plus faible que dans le cas d'un pore cylindrique percé dans le film (Nguyen, 1980).

En résumé, pour obtenir une déformation des macromolécules, il faut que le gradient de vitesse atteigne le seuil critique (τ_Z^{-1} ou τ_R^{-1}) à une distance de l'orifice de l'ordre de la dimension caractéristique de la macromolécule, soit :

$$\text{- pour une solution diluée : } J \geq k_B T \varepsilon / \eta_0 R_0 \quad (\text{II.4})$$

$$\text{- pour une solution semi-diluée : } J \geq (k_B T \varepsilon / \eta_0 R_0^2) (C^*/C)^{3/2} \quad (\text{II.5})$$

où ε : porosité de la membrane

R_0 : rayon de l'entrée du pore (m)

Dans le premier cas, le seuil critique est indépendant du poids moléculaire du polymère (PEG) et augmente quand le rayon de pore diminue. En solution semi-diluée, par contre, la valeur du flux critique diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration.

Lorsque le flux dépasse la valeur critique, d'après la théorie, les macromolécules seront déformées comme un élément de fluide et entraînées à travers les pores.

Il existe de nombreux travaux de recherches sur la déformation de macromolécules à chaîne flexible. Baker et Strathmann (1970) ont montré que des macromolécules à chaîne flexible de type dextrans sont moins bien retenues par les membranes d'ultrafiltration que les protéines plus structurées. Ils ont interprété ce phénomène par la déformation des macromolécules flexibles dans le gradient de vitesse transversal à l'intérieur des pores.

Munch et coll. (1979) ont également étudié la différence de comportement des macromolécules rigides (BSA) et flexibles (polyacrylamides) au cours de l'ultrafiltration, et ont observé que des macromolécules flexibles, de rayon hydrodynamique deux fois plus grand que le rayon des pores de la membrane, n'étaient pas retenues. L'influence de la présence de sels a également été étudiée. Le taux de rejet des deux types de macromolécules diminue lorsque la concentration en NaCl augmente. Les auteurs expliquent ces résultats en

considérant que la présence de sel altère fortement les forces électrostatiques à longue distance entre la membrane et les macromolécules rigides, et modifie aussi la conformation des polymères flexibles. Dans le cas de polymères flexibles, on aurait donc prépondérance des changements de conformation sur les interactions électrostatiques (Desbrieres et coll., 1981).

A partir d'expériences menées sur des dextrans et du polyéthylèneglycol (PEG), Nguyen et coll. (1980) montrent qu'il faut distinguer deux cas :

- lorsque la taille des macromolécules est inférieure à celle des pores la loi de Darcy décrit bien les résultats expérimentaux,
- dans le cas où les macromolécules ont des dimensions supérieures à celle des pores, les macromolécules peuvent traverser la membrane, sous certaines conditions. Les auteurs montrent que la présence de NaCl fait chuter le taux de rejet des polyhydroxycarboxylates utilisés, car les chaînes macromoléculaires se contractent sous l'effet d'écran des cations qui viennent « masquer » les charges portées par la chaîne. L'ajout de sel de cuivre, par contre, fait augmenter le taux de rejet, car la complexation des groupes carboxylates de la macromolécule par les ions divalents augmente la rigidité des chaînes. Ces auteurs insistent sur le rôle prépondérant de la déformation des macromolécules à chaîne flexible qui a lieu quand elles sont soumises à une force d'élongation imposée par le flux de perméat à l'entrée des pores.

Il faut cependant noter qu'expérimentalement, il a été observé une décroissance régulière et continue du taux du rejet quand la pression augmente et non pas une chute brutale lorsque le flux limite est atteint (Nguyen et coll., 1983 ; Long et coll., 1984). Ces résultats sont expliqués par le fait que dans une membrane, il n'existe pas un seul flux critique du fait de la dispersion des diamètres de pores.

D'autre part, bien que Merrill et Horn (1984) aient mis en évidence, par chromatographie de perméation de gel (GPC), la rupture des chaînes de polystyrène dans les flux provoquant une élongation et dans les écoulements turbulents, Long et coll. (1984) ne croient pas que la dégradation des chaînes soit liée au mécanisme de rejet des polymères à longues chaînes flexibles. D'après Merrill et Horn (1984), la scission des chaînes, en leur centre, n'a lieu que si elles sont préalablement totalement étirées. Long et Anderson (1984) pensent que les chaînes sont suffisamment déformées pour pouvoir pénétrer dans les pores avant que le flux de solvant soit suffisant pour provoquer la cassure.

C'est aussi ce que confirment les études où sont déterminées la répartition des poids moléculaires dans le perméat. Cherkasov et coll. (1984), par exemple, en étudiant l'ultrafiltration de dextrans, montrent que le poids moléculaire des macromolécules dans le perméat augmente quand la pression augmente. Ils en déduisent donc que les chaînes flexibles traversent bien la membrane par déformation, et ils rappellent la nécessité d'utiliser des pressions réduites lorsque la calibration des membranes d'ultrafiltration est réalisée à l'aide de dextrans.

Choe et coll. (1986) étudient la chute du flux de perméation, provoquée par le colmatage des membranes, lors de l'ultrafiltration de solutions de BSA (Sérum Albumine de bovine) et de dextrans. Ils notent ainsi que la flexibilité des macromolécules est un paramètre jouant un rôle important dans le phénomène de colmatage, et en déduisent les principes à respecter pour éviter ces problèmes :

- accroître la rigidité des chaînes polymériques (pH, complexation...)
- travailler à des concentrations en sel faibles
- travailler à des températures et des pressions les plus faibles possibles.

II.3 Couche de polarisation

Si l'importance de la flexibilité des chaînes polymériques n'est pas contestée, ce seul phénomène ne peut expliquer tous les résultats expérimentaux.

Par exemple, l'influence de la concentration de la solution d'alimentation sur le transfert de soluté, quand le flux de perméat (et donc la force d'élongation) reste constant, n'est pas expliquée par la simple déformation du polymère (Long et coll., 1984). C'est pour cette raison que le facteur $(C/C^*)^{3/2}$ a été introduit. De même, lorsque le flux s'est stabilisé (courbe $J = f(\Delta P)$), même si ΔP augmente, le taux de rejet reste constant (Nguyen et coll., 1983). La couche de polarisation doit être donc prise en compte : Guillot et coll. (1985), en observant la diffusion de fractions polymériques de dextrans à travers des membranes microporeuses, ont montré qu'à partir d'une concentration suffisante dans la solution d'alimentation, la diffusion de molécules, théoriquement retenues par la membrane, est possible et augmente avec la concentration de la solution d'alimentation.

De Balmann et Norbega (1989) ont essayé de comprendre le mécanisme de transfert des dextrans à travers les membranes. Pour cela, ils étudient le transfert, quand il n'y a plus de convection ($\Delta P = 0$), de manière à déterminer l'influence de la concentration à l'interface membrane-solution sur la répartition des poids moléculaires dans le perméat. Ils montrent ainsi que deux phénomènes jouent un rôle important au niveau du transfert de soluté :

- la force d'élongation imposée à l'entrée des pores par le flux de perméation (elle dépend de la membrane, mais aussi des caractéristiques du soluté)
- la concentration en soluté qui influence l'expansion des chaînes macromoléculaires.

Les auteurs expliquent alors les variations du transfert de masse, observées en ultrafiltration, en fonction des conditions opératoires par l'importance relative de ces deux phénomènes. Ils ont en effet observé qu'en augmentant la concentration, des macromolécules de poids moléculaire de plus en plus important traversent la membrane par diffusion (il existe cependant une valeur limite). Or, Nguyen et coll. (1983) ont remarqué qu'à partir d'une certaine pression, J est indépendant de ΔP et le taux de rejet est constant alors que la concentration près de la membrane continue à augmenter. Ces résultats sont alors expliqués en considérant que la valeur limite de concentration (concentration au delà de laquelle ce paramètre n'influence plus la taille du polymère qui traverse la membrane) serait atteinte.

Pour Kasperchik (1990), par contre, la contribution de la déformation des macromolécules (Dextrans et PEG) est négligeable. Les résultats obtenus par ces auteurs, pour différentes conditions hydrodynamiques (pression, température, concentration agitation) sont, en effet bien décrits par le modèle de la couche de polarisation. L'augmentation de taille des polymères qui traversent la membrane, quand J augmente, est expliquée par une différence de niveau du coefficient de transfert de matière entre les petites et les grosses molécules, conduisant à une accumulation préférentielle des petites particules à la surface de la membrane. Ces auteurs reconnaissent, tout de même, que l'influence des interactions entre soluté et membrane est loin d'être éclaircie et que le moindre changement dans les caractéristiques des facteurs d'interaction dans le système membrane/soluté/solution peut produire une augmentation ou une diminution du taux de rejet, selon les conditions opératoires.

Quoiqu'il en soit, même si tous les mécanismes qui régissent le transfert des macromolécules à chaîne flexible ne sont pas encore parfaitement identifiés, la possibilité qu'ont les plus gros

poids moléculaires de traverser les membranes à mesure que ΔP augmente est une réalité avec laquelle il faut compter. Toutefois, cette aptitude n'est pas toujours considérée comme un inconvénient, puisqu'elle a été exploitée et utilisée pour effectuer des fractionnements de polymères polydispersés (Sudareva et coll., 1986).

Par contre, le passage de polymère à travers la membrane, pourrait présenter un impact important lorsque les polyélectrolytes à chaîne flexible sont utilisés comme complexant, dans le procédé de complexation-ultrafiltration.

II.4 Etude expérimentale de l'influence des divers paramètres sur le transport de macromolécules déformables à travers la membrane

Pour cette étude, nous avons fait varier différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la déformation des macromolécules tels que la concentration des solutions, la membrane (dont dépendent le diamètre des pores et la porosité de surface), la pression (dont dépend le flux), et le pH. Les polymères choisis pour cette étude ont été le chitosane et la polyéthylèneimine (PEI).

II.4.1 Matériel et méthodes

Système d'ultrafiltration

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un module de laboratoire, à alimentation frontale AMICON 8400, de volume 350 cm³. L'agitation est maintenue à 250 tr.min⁻¹ à l'aide d'un agitateur magnétique au cours du procédé. Chaque solution est filtrée sous une pression appliquée d'air comprimé.

La Figure II.1 décrit le montage du système d'ultrafiltration utilisé. Le schéma du système est illustré la Figure II.2



Figure II.1 Montage du système d'ultrafiltration

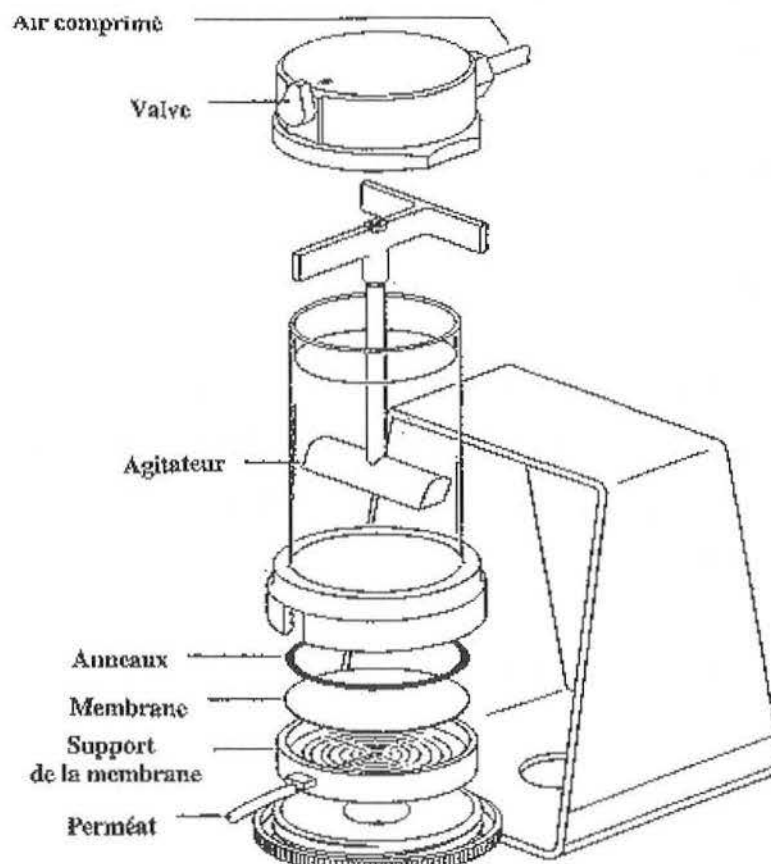


Figure II.2 Schéma du système d'ultrafiltration

Des membranes organiques fournies par MILLIPORE ont été utilisées. Il s'agit de membranes en polyéthersulfone (PES) de seuil de coupure 10 000, 50 000 et 100 000 Daltons. Ces membranes seront notées M 10, M 50 et M 100. La structure chimique d'une membrane polyéthersulfone est schématisée sur la Figure II. 3.

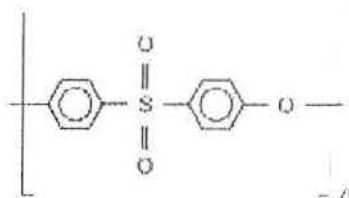


Figure II.3. Structure chimique de la membrane de polyéthersulfone (Maurel, 1989)

Ces membranes :

- peuvent être utilisées dans une large gamme de pH ($2 < \text{pH} < 10$)
- résistent à la chaleur jusqu'à 50°C
- peuvent subir des pressions jusqu'à 70 psi (4,7 atm)

Ces membranes sont conservées dans de la glycérine pour éviter qu'elles ne se déshydratent. La glycérine doit être éliminée avant utilisation par un lavage à l'eau.

Après chaque essai d'ultrafiltration, les membranes sont nettoyées de manière à retrouver la perméabilité initiale.

Un lavage chimique a été systématiquement effectué après chaque essai d'ultrafiltration. Il se déroule de la manière suivante :

- rinçage à l'eau
- lavage avec une solution de soude 0,1 M pendant 30 minutes
- lavage avec une solution d'hypochlorite de sodium 0,001 M pendant 30 minutes
- lavage avec une solution d'acide chlorhydrique 0,01 M pendant 30 minutes
- rinçage à l'eau

Le lavage des membranes avec ces différentes solutions est réalisé dans un bain à ultrason BRANSON 2210. Le débit de perméation à l'eau est alors mesuré. S'il diffère de plus de 5% par rapport à celui mesuré avant l'essai, un deuxième cycle de lavage est effectué.

Après le lavage, les membranes, non réutilisées immédiatement, sont conservées dans un bain d'eau bipermutée afin d'éviter leur déshydratation.

Préparation des solutions

La solution mère de chitosane a été préparée par solubilisation d'un gramme de chitosane (sous forme solide/poudre) dans l'eau par ajout d'un volume connu d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M. La solution obtenue est à 1 g/L de chitosane. Le chitosane utilisé est fourni par Aber Technologies (Plouvien, France). Les caractéristiques du chitosane ont été déterminées. Le degré de désacétylation est de 87% (mesuré par spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier IR-FT), et la masse moléculaire, est de 125000 g/mol mesurée par SEC (chromatographie d'exclusion de taille couplée à une analyse par diffraction (light scattering)).

La solution de PEI est obtenue par dilution directe dans l'eau de la solution fournie par Fluka AG (Suisse). La masse moléculaire de la PEI est de 600000 g/mol.

Les diverses solutions filles sont obtenues par dilution (fioles jaugées). Le pH est ajusté par des ajouts d'acide chlorhydrique ou de soude. L'incertitude relative sur la concentration en chitosane de la solution mère est de 0,1%. Pour les solutions filles (50 à 200 mg/L), les incertitudes relatives cumulées sont inférieures à 0,25%. Dans le cas de la PEI, l'incertitude relative sur la concentration de la solution mère est de 0,15% et les incertitudes relatives cumulées sur la concentration des solutions filles n'excèdent pas 0,25%.

Mesure de la densité de flux de perméat

La densité de flux de perméat (ou débit de perméation par unité de surface membranaire) est déterminée à partir de la mesure du temps nécessaire pour recueillir un volume donné de filtrat. Elle est exprimée en L/m^2h et symbolisée par la lettre J. Par abus de langage, elle est

souvent appelée flux de perméat. Le débit de perméat est déterminée avec des fioles ou des éprouvettes graduées et un chronomètre.

Les valeurs des flux sont données par la formule :

$$J = \frac{V}{At} \quad (II.6)$$

où J : flux de perméat (L/m²h)
V : volume du filtrat (L)
A : surface membranaire (m²)
t : temps d'écoulement (h)

Compte tenu des incertitudes relatives sur la mesure du volume et du temps, l'incertitude relative sur le flux de perméat est de l'ordre 0,1%.

Mesure du pH

Le pH est mesuré plusieurs fois, et réajusté à la valeur désirée si nécessaire, entre le moment de la préparation de la solution et le début de l'ultrafiltration. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre HANNA. Avant chaque utilisation, l'appareil est étalonné à l'aide de deux tampons pH encadrant la valeur à mesurer.

Dosage des polymères

La concentration en polymère dans les échantillons de perméat a été déterminée par dosage du COT (carbone organique total). L'appareil utilisé est un COT-mètre (COT-mètre Shimadzu 5000, Japon). La mesure du COT est réalisée en triplicat dont l'écart type est inférieur à 2%. L'incertitude relative analytique sera fixée à 2%.

Détermination du taux de rétention

Le taux de rétention ou taux de rejet TR :

$$TR = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \quad (II.7)$$

où C_0 : concentration dans la solution initiale (mg/L)

C_p : concentration dans le perméat (mg/L)

Ce paramètre, exprimé en pourcentage, caractérise le rendement de la filtration vis-à-vis des espèces à séparer. Dans le cas des biopolymères, l'incertitude relative cumulée est due à la détermination du COT, soit 4%.

II.4.2 Influence de la concentration du polymère et de la pression

II.4.2.1 Cas des solutions de chitosane

Avant de réaliser l'étude de l'ultrafiltration du polymère, des expériences pour la caractérisation de perméation des membranes utilisées ont été effectuées. L'ultrafiltration de l'eau, à travers les membranes M 10, M 50 et M 100, sous différentes pressions comprises entre 0 à 2,5 bars, a été mise en œuvre.

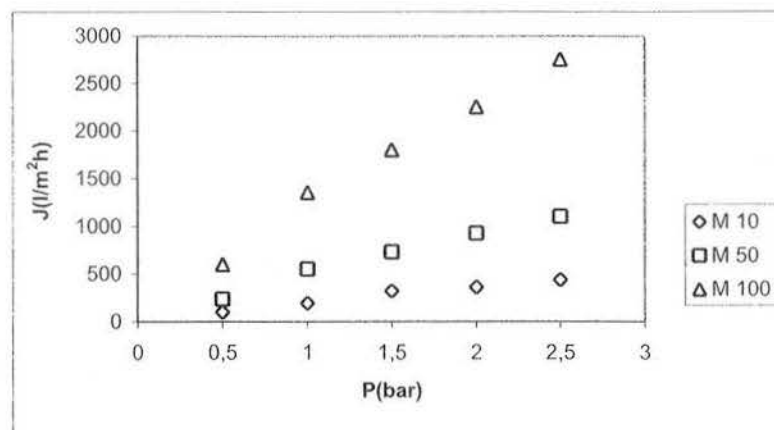


Figure II.4. Evolution du flux de perméat de l'eau à travers les membranes M 10, M 50 et M 100 sous pression de 0 à 2,5 bars

La Figure II.4 montre que la perméation augmente en fonction de la pression. La membrane ayant le seuil de coupure le plus élevé a logiquement le flux de perméation le plus élevé. La

la pente des droites n'est pas proportionnelle à la taille des pores. La différence de flux de perméation pour des membranes M50 par rapport aux membranes M10 et significativement plus faible que le décrochement intervenant entre les membranes M50 et M100.

Pour réaliser notre étude, nous avons effectué l'ultrafiltration de solutions de chitosane aux concentrations 50, 100 et 200 mg/L. Tous les essais ont été réalisés à l'aide des membranes M 10, M 50 et M 100, et sous des pressions de 1 et 2 bars. Le pH des solutions étudiées est fixé à 3. L'évolution de la rétention du chitosane en fonction de la concentration est représentée sur les Figures II.5-7.

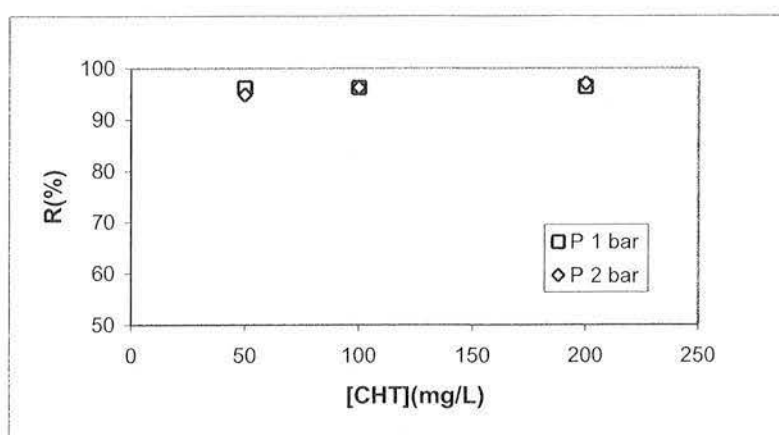


Figure II.5. Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 10 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

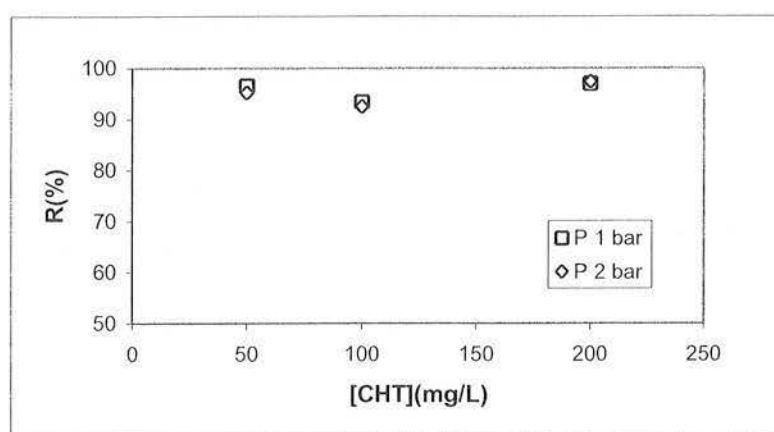


Figure II.6. Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 50 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

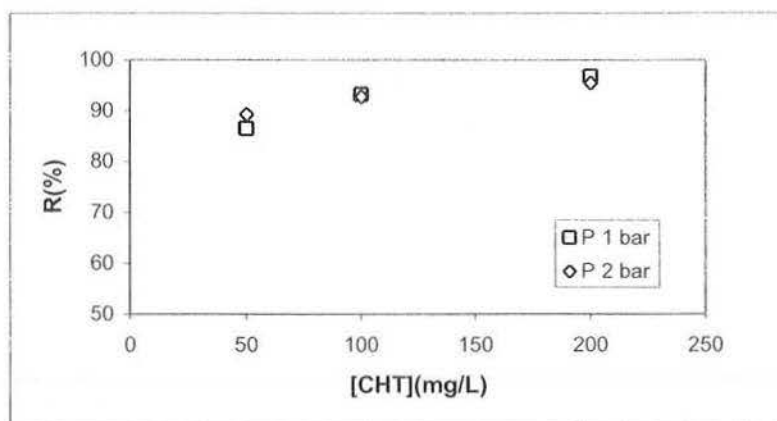


Figure II.7. Taux rétention du chitosane en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 100 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

La rétention du chitosane n'est pas totale. Elle peut cependant atteindre 97% pour les trois membranes utilisées. Avec les membranes M 10 et M 50, l'augmentation de la concentration en chitosane n'entraîne pas une variation significative du taux de rétention qui se situe vers 95%. Il est intéressant de noter que pour la membrane M 100, l'augmentation de la rétention en fonction de la concentration est observée. La faible rétention sur la membrane M100 pour la solution en chitosane de 50 mg/L, par rapport à celles des membranes M 10 et M 50, est logiquement expliquée par la différence de taille de pores de la membrane. Au contraire, l'augmentation de la rétention avec la concentration du chitosane peut être liée à un phénomène d'aggrégation du polymère. Taha et coll. (1996) ont trouvé la même tendance, en utilisant des membranes en polysulfone ayant un seuil de coupure élevé. La rétention du chitosane est plus élevée en augmentant la concentration en polymère. Ils obtiennent des taux de rétention du chitosane comparables à ceux obtenus dans la présente étude (96%).

La pression, quelle que soit la membrane et la concentration en chitosane, n'influe pas significativement sur la rétention du polymère. Ce résultat ne confirme pas les travaux décrits par Taha et coll. (1996) qui avaient conclu à une augmentation de la rétention du polymère avec une augmentation de la pression.

L'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration est présentée sur les Figures II.8-10.

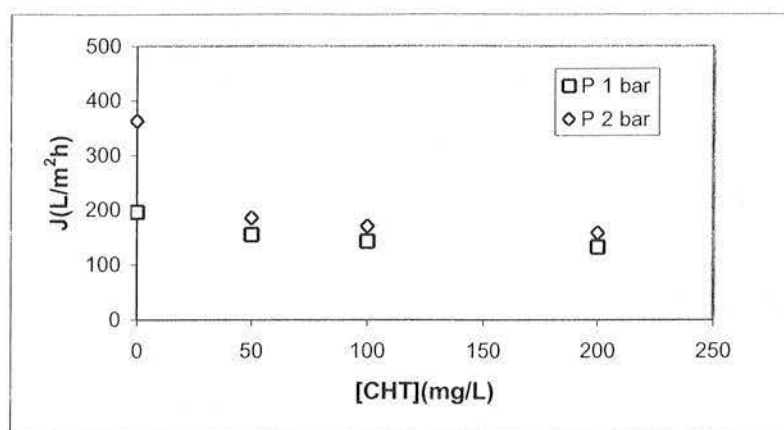


Figure II.8. Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 10 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou de 2 bars (pH 3)

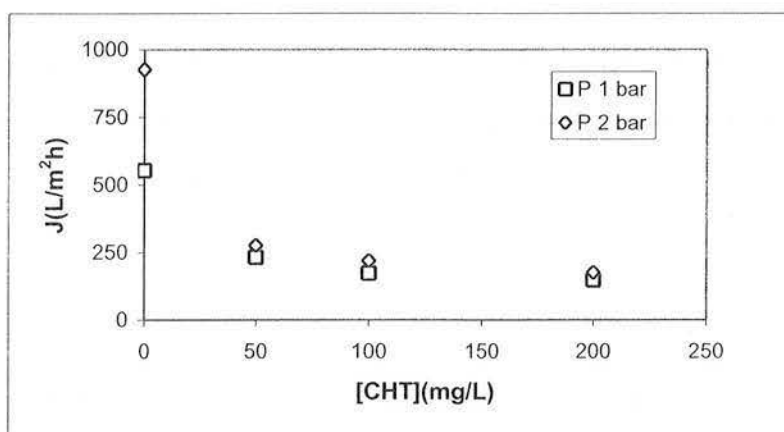


Figure II.9. Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 50 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

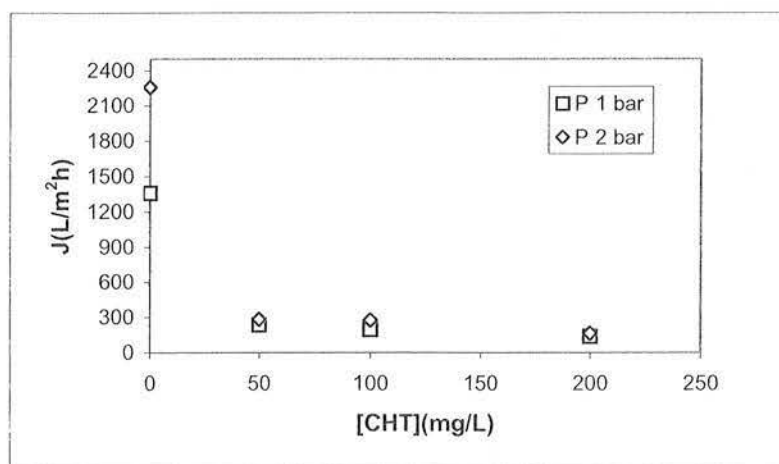


Figure II.10. Evolution du flux de perméat à travers la membrane M100 en fonction de la concentration en chitosane sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 3)

Les résultats obtenus en faisant varier la concentration en chitosane pour différentes membranes et différentes pressions montrent que le flux diminue en fonction de la concentration. Sans chitosane, le flux de perméat, à pH 3, est identique à celui déterminé précédemment (Figure II.4).

Une forte diminution de flux de perméat en fonction de la concentration en chitosane pour la membrane M 100 est notée. Le flux observé avec l'eau ($2250 \text{ L/m}^2\text{h}$ sous 2 bars), n'est plus que de $280 \text{ L/m}^2\text{h}$ avec la solution à 50 mg/L de chitosane. En augmentant la concentration du chitosane à 200 mg/L , le flux diminue encore ($160 \text{ L/m}^2\text{h}$). Le colmatage partiel de la membrane peut expliquer ce phénomène. Nous pouvons remarquer une légère augmentation du flux de perméat lorsque la pression augmente. Pour la membrane M 10, le flux pour la solution à 50 mg/L en chitosane, sous 1 bar, atteint $155 \text{ L/m}^2\text{h}$. A 2 bars, le flux est de $185 \text{ L/m}^2\text{h}$. Zaidi et Kumar (2004) ont enregistré une diminution du flux de perméat pour les fortes concentrations en polymère lorsqu'ils ont réalisé l'ultrafiltration de dextrans et de PEG (polyéthylène glycol). Ils ont rapporté que le flux augmente avec la pression.

II.4.2.2 Cas des solutions de PEI

En ce qui concerne les solutions de PEI, l'ultrafiltration à pression constante de solutions à concentrations différentes de polymère montre que la rétention de la PEI n'est pas totale (Figure II.11-12).

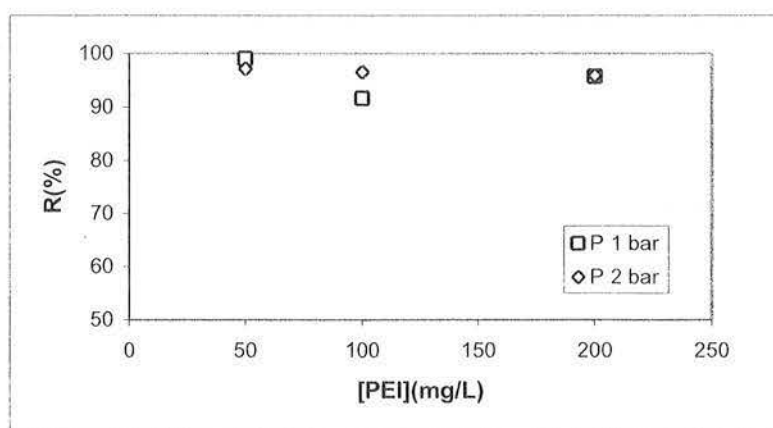


Figure II.11. Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M50 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

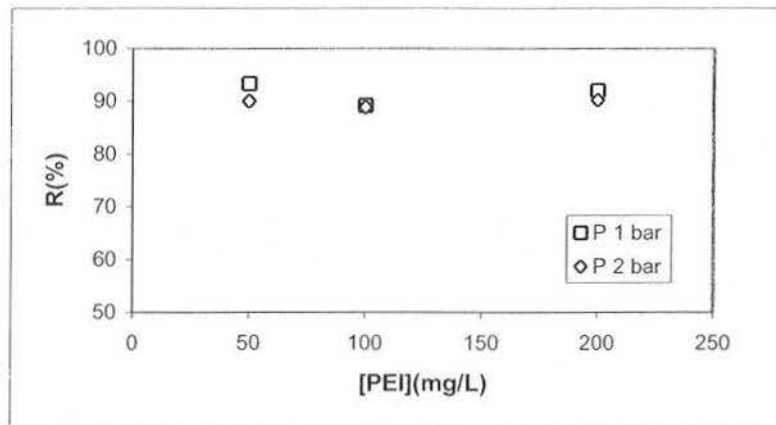


Figure II.12. Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration en polymère pour la membrane M 100 sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

La rétention de la PEI atteint 90 à 99% pour la membrane M 50, mais n'excède pas 93 % pour la membrane M 100. La pression n'influe pas sur le taux de rétention. Bimaghra (1983) avait au contraire observé une diminution du taux de rétention qu'il a attribué à 2 mécanismes :

- la déformation des macromolécules sous l'action de la pression. Les macromolécules prennent alors une forme leur permettant de diffuser à travers les pores
- la déformation élastique de la membrane qui entraîne une augmentation des diamètres des pores.

La pression exerce une force de déformation du polymère, qui en facilite le passage à travers la membrane (Beerlage et coll., 1996). La Figure II.13 illustre ce mécanisme. Vonk et coll. (1997) ont également obtenu une diminution de la rétention de polymère (PEG) lorsque la pression augmente. Ils interprètent leurs résultats par un mécanisme d'exclusion stérique (Figure II.14). Sous une pression transmembranaire élevée, la concentration de polymère (PEG) près de la surface de membrane augmente et ce gradient de pression force le transfert du polymère au travers de la membrane.

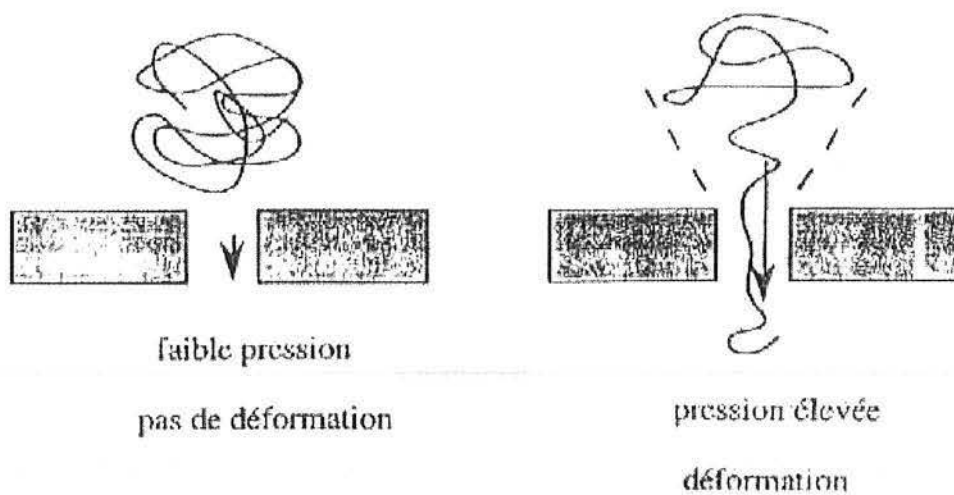


Figure II.13. Déformation de macromolécules (Beerlage et coll., 1996)

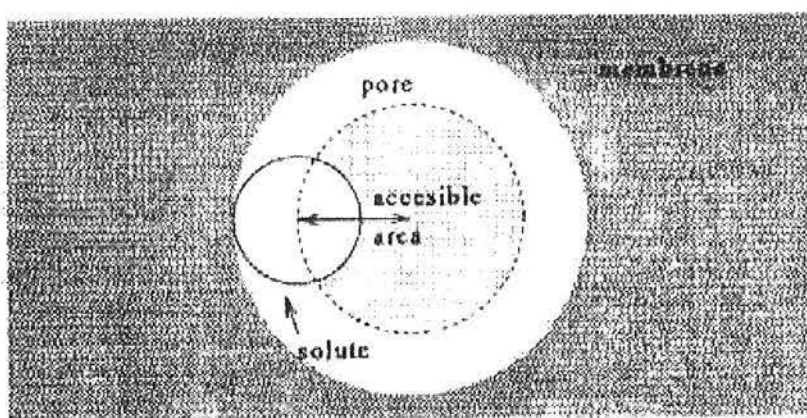


Figure II.14. Exclusion stérique (Vonk et coll. 1997)

Les résultats sur le flux de perméat des solutions de la PEI traitées sur des membranes M 50 et M 100 sont représentés sur les Figures II.15 et 16.

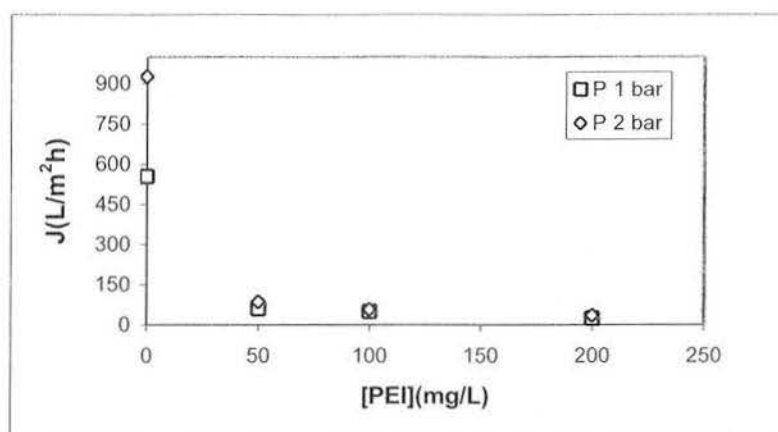


Figure II.15. Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 50 en fonction de la concentration en PEI sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

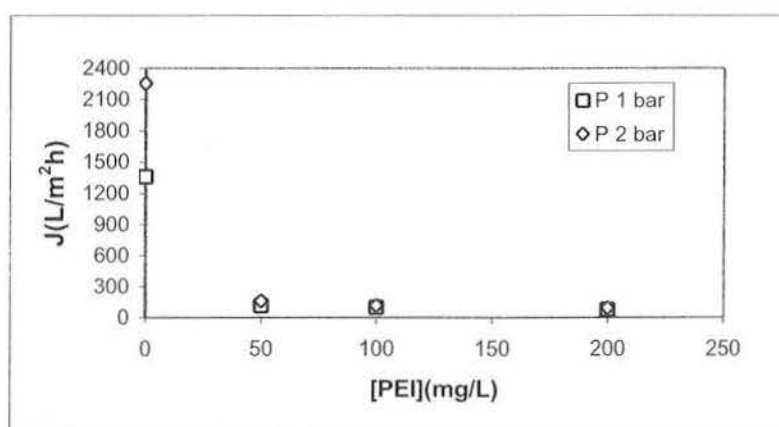


Figure II.16. Evolution du flux de perméat à travers la membrane M 100 en fonction de la concentration en PEI sous une pression de 1 ou 2 bars (pH 9)

Le comportement de la PEI est analogue à celui du chitosane : le flux diminue lorsque la concentration du polymère augmente.

Pour la même concentration en biopolymère, le flux de perméat d'ultrafiltration des solutions de PEI est plus faible que celui des solutions de chitosane. La pression n'a pas d'effet sur le flux de perméat.

II.4.3 Influence du pH

II.4.3.1 Cas des solutions de chitosane

L'influence du pH, sur l'ultrafiltration de solutions de chitosane à 200 mg/L, à l'aide des membranes M 50 et M 100, sous une pression de 2 bars, a été étudiée ($2 < \text{pH} < 6$).

L'évolution de la rétention du chitosane en fonction du pH est représentée sur la Figure II.17.

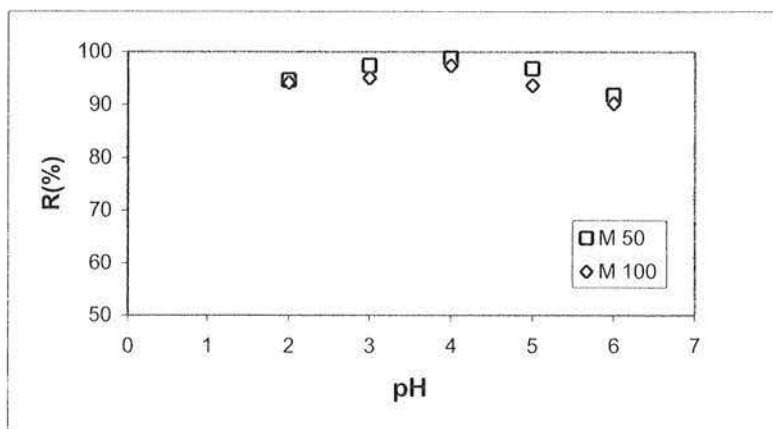


Figure II.17. Taux de rétention du chitosane en fonction du pH pour les membranes M 50 et M 100 sous une pression de 2 bars ($[\text{Chitosane}] = 200 \text{ mg/L}$)

Le taux de rétention du chitosane avec les deux membranes est de 90 à 99%. Les valeurs du taux de rétention des deux membranes sont voisines. Juang et Shiau (2000) ont étudié l'ultrafiltration de solutions du chitosane, en fonction du pH, en utilisant deux membranes en cellulose de seuils de coupure différents. Ils n'observent pas de différence des taux de rétention du chitosane. La rétention du chitosane augmente pour $2 < \text{pH} < 4$, puis diminue jusqu'à pH 6. Le pH influence la structure de la chaîne du polymère.

La protonation des groupements amine du polymère induit une répulsion des chaînes cationiques qui limite la formation de liaisons hydrogènes entre les chaînes du polymère. Quand le pH augmente, il y a moins de protonation des groupements amine du chitosane, la structure de chitosane est plus flexible. Ceci participe à la diminution de la rétention du chitosane. Les résultats de nos expériences confirment ceux obtenus par Juang et Shiau (2000). Ils ont trouvé une légère diminution de la rétention du chitosane à partir de pH 4.

La Figure II.18 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH.

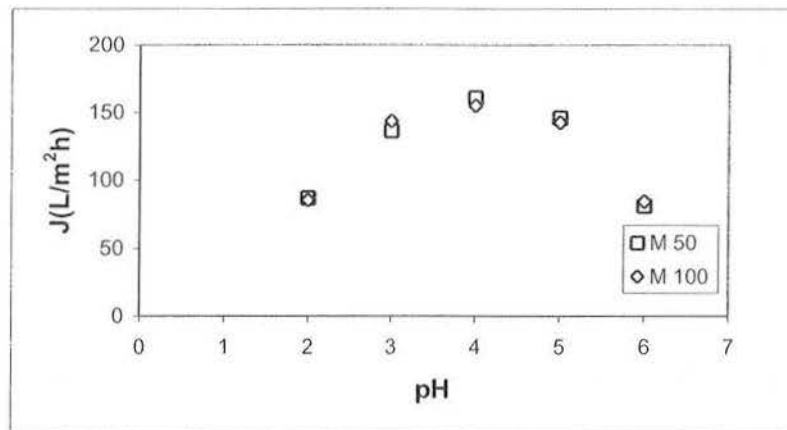


Figure II.18. Evolution du flux de perméat à travers les membranes M 50 et M 100 en fonction du pH sous une pression de 2 bars ([Chitosane] = 200 mg/L)

La valeur du flux de perméat obtenue avec la membrane M 50 est voisine de celle observée avec la membrane M 100. Ces résultats confirment l'influence limitée des caractéristiques poreuses de la membrane. Juang et Shiau (2000) ont trouvé que la membrane en cellulose, ayant le seuil de coupure le plus élevé, est caractérisée par un flux plus faible : sous pression le chitosane pénètre plus facilement dans la membrane, où il peut ensuite entraîner le blocage des pores.

L'allure de la courbe de l'évolution du flux est quadratique, avec un maximum à pH 4. Le flux augmente jusqu'à pH 4, puis il diminue jusqu'à pH 6. L'augmentation du pH rend la structure du chitosane plus flexible et le chitosane traverse facilement la membrane. Le flux diminue lorsque le chitosane bloque les pores de la membrane.

II.4.3.2 Cas des solutions de PEI

La Figure II.19 représente l'évolution de la rétention de la PEI à 200 mg/L en fonction du pH.

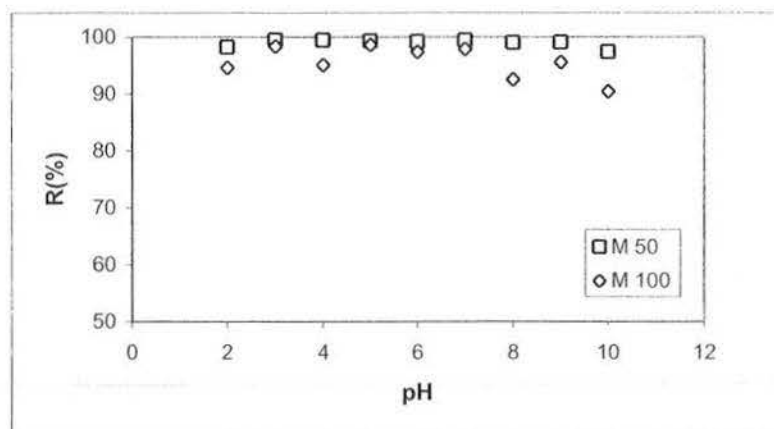


Figure II.19. Taux de rétention de la PEI en fonction du pH pour les membranes M 50 et M 100 sous une pression de 2 bars ($[PEI] = 200 \text{ mg/L}$)

La rétention de la PEI est quasi totale pour $3 < \text{pH} < 8$ (99%) pour la membrane M50. Elle est voisine de 95% pour la membrane M100 avec une tendance décroissante à pH élevé. La rétention de la PEI est plus élevée que celle du chitosane. Juang et Chiou (2000), avec une membrane en cellulose, notent le même résultat. Ils ont trouvé que la rétention maximale du chitosane est obtenue à pH 6 (60%), alors que pour le même pH, la rétention de la PEI atteint 90%.

La diminution de la rétention du polymère, à partir de pH 8, peut s'expliquer par une diminution de la protonation des groupements amine qui influence la structure tridimensionnelle de la chaîne de PEI. Au pH basique, la PEI traverse plus facilement les pores de la membrane. Nippon Shokubai Company Ltd., entreprise japonaise spécialisée dans la production de la PEI (<http://www.polymerenterprises.com/prod01.htm>), a établi une relation entre le pH et le diamètre de la molécule de PEI. A pH 4,5 le diamètre de la PEI est de 120 nanomètres. Avec l'augmentation du pH le diamètre de la molécule de PEI diminue. A pH 10, il atteint 80 nanomètres.

La membrane M 50 permet une rétention de la PEI relativement plus élevée (99%) que la membrane M 100 (variation entre 90 et 98%) en particulier aux pHs élevés.

La Figure II.20 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH pour une solution de PEI à 200 mg/L.

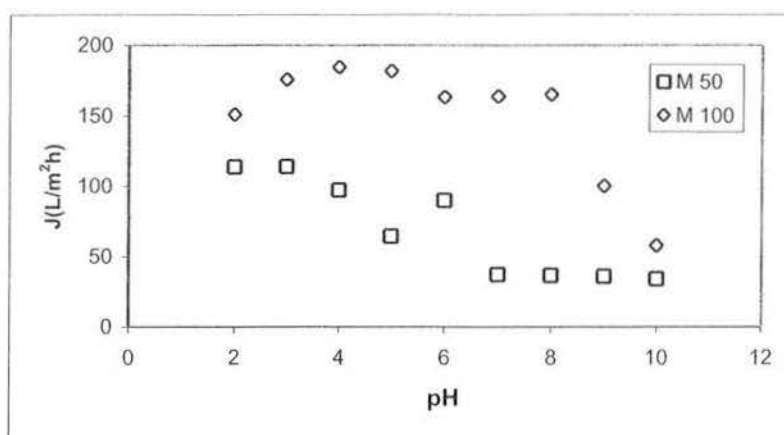


Figure II.20. Evolution du flux de perméat à travers les membranes M 50 et M 100 en fonction du pH sous une pression de 2 bars ([PEI] = 200 mg/L)

Contrairement aux résultats obtenus lors de l'ultrafiltration de solutions de chitosane, la valeur du flux de perméat de la membrane M 50 est plus faible que celle de la membrane M 100. Le flux de perméat de la PEI reste néanmoins plus élevé que celui enregistré avec les solutions de chitosane.

Pour les deux membranes, le flux diminue en fonction du pH. L'accumulation de la PEI sur la membrane augmente avec le pH.

II.5 Conclusions

Dans le cas du chitosane et de la PEI (sans métal) le pH est un paramètre prépondérant pour la rétention des polymères. Au contraire, dans la majorité des cas, la pression (1 et 2 bars) et la concentration en polymère n'ont qu'un effet limité sur la rétention. Les caractéristiques des membranes utilisées (taille des pores) n'affectent que marginalement ce paramètre.

Un effet plus significatif de la concentration en polymère, du pH, et de la taille des pores de la membrane est observé sur le flux de perméat (entre 50 et 200 L/m²h pour le chitosane et entre 50 et 350 L/m²h pour la PEI).

L'optimisation du procédé d'ultrafiltration des polymères doit impérativement prendre en compte à la fois les critères de rétention et de flux. Ces résultats obtenus sur des solutions pures de polymères montrent que ce sont les critères de flux qui ont l'impact le plus

significatif. Les chapitres suivants permettront de mesurer l'influence des interactions des polymères avec les métaux sur ces critères.

CHAPITRE 3

ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE
COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION DU
MERCURE PAR LE CHITOSANE OU LA PEI

CHAPITRE 3

ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE

COMPLEXATION – ULTRAFILTRATION *DU MERCURE PAR*

LE CHITOSANE OU LA PEI

Au chapitre précédent, l'ultrafiltration de solutions des macromolécules (chitosane et PEI) a été étudiée avec différentes conditions expérimentales.

Dans ce chapitre le couplage complexation-ultrafiltration du mercure avec le chitosane ou la PEI sera expérimenté. Les résultats obtenus en faisant varier des paramètres tels que la concentration en polymère, la concentration du métal, le pH ... sont présentés dans ce chapitre.

Procédures opératoires complémentaires

Les essais ont été conduits avec la même procédure que celle mise en œuvre au chapitre précédent.

Préparation des solutions

Les solutions contenant les divers métaux ont été préparées par solubilisation des sels métalliques appropriés (HgCl_2 , ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) et par dilution des solutions "standard" à 1g/L pour le nickel et le plomb.

Les solutions des métaux complexés ont été préparées en mélangeant les solutions métallifères et les solutions de polymère aux concentrations et aux pH choisis. Les solutions sont homogénéisées pendant 2 heures (pour assurer la complexation) jusqu'à stabilisation du pH. Ce dernier a été ajusté par des ajouts d'acide chlorhydrique ou de soude.

Dosage des métaux

La concentration en cations métalliques dans les perméats a été déterminée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) JOBIN-YVON JY 2000, France.

Les avantages de l'ICP-AES pour le dosage des métaux dans le cadre de cette étude sont :

- sensibilité élevée (ppm et ppb)
- peu d'interférence chimique entre les éléments
- excellente stabilité et reproductibilité
- capacité d'analyser plusieurs éléments simultanément (dans les cas de solutions multi-éléments).

La technique utilisée (ICP-AES) permet une évaluation des concentrations avec une incertitude relative analytique inférieure à 1,5%

III.1 Complexation-ultrafiltration du mercure en présence de chitosane

III.1.1 Influence du pH

Dans un premier temps, l'ultrafiltration de solutions aqueuses de mercure à différents pH, sans complexant, a été mise en œuvre. Des solutions aqueuses à 25 mg/L de mercure ($2 < \text{pH} < 6$) ont été ultrafiltrées avec la membrane M 50 sous une pression de 2 bars.

La Figure III.1 représente l'évolution du taux de rétention du mercure en fonction du pH.

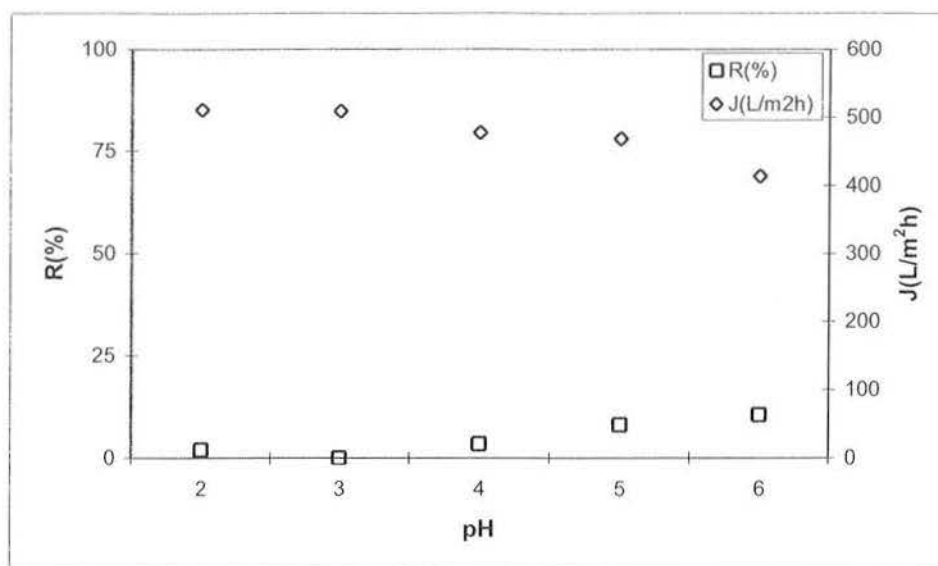


Figure III.1. Evolution du taux de rétention du mercure et du flux de perméat en fonction du pH des solutions aqueuses à 25 mg/L de mercure (membrane M 50, pression 2 bars)

Le taux de rétention du mercure, pour $2 < \text{pH} < 6$, avec la membrane est faible. Il reste négligeable jusqu'à pH 4 pour augmenter progressivement au-delà de cette valeur, mais il n'excède pas 10%. Juang et coll.(2000) expliquent ce phénomène par la formation d'un complexe selon la réaction :



avec $1 < m < 4$.

En fait, les ions mercure, ayant une taille plus petite que les pores de la membrane, ne sont pas retenus par cette dernière. Une étude similaire sur la rétention du cadmium avec le chitosane (Llorens et coll., 2004) montre que les ions métalliques non complexés traversent facilement la membrane. Ces résultats confirment les résultats obtenus au cours de nos expériences.

La Figure III.1 représente également l'évolution du flux de perméat en fonction du pH. Le flux diminue quand la valeur du pH augmente. Cette diminution peut s'expliquer par le dépôt du complexe d'hydroxyde sur la paroi de la membrane. Le pH est un facteur important pour l'interaction polymère-métal (Rivas et coll., 2003).

Après ces premières expériences, des essais d'ultrafiltration de solutions contenant 200 mg/L de chitosane et 25 mg/L de mercure ont été réalisés. Les membranes utilisées sont les M 50 et M 100 sous une pression de 2 bars. Les essais ont été effectués dans la plage de pH 2-6. Pour éviter la précipitation du chitosane, la valeur maximale du pH a été fixée à 6.

La Figure III.2 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction du pH.

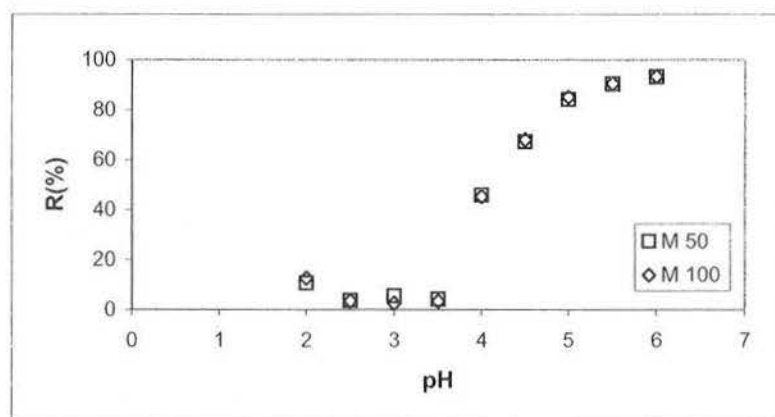


Figure III.2. Taux de rétention du mercure en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 50 et M 100, pression 2 bars)

A pH compris entre 2,5 et 3,5 le mercure n'est pas retenu : la forte protonation des fonctions aminées du chitosane ne permet pas de piéger la forme HgCl_2 prédominante dans ces conditions opératoires. L'augmentation du pH conduit à diminuer la protonation des fonctions aminées du polymère : il peut alors complexer les espèces HgCl_2 (Kawamura et coll., 1993). La rétention du mercure augmente progressivement, jusqu'à atteindre dans ces conditions expérimentales 95% à pH 6. A pH très acide ($\text{pH} < 2,5$) une légère augmentation de la rétention est observée par rapport aux pH d'acidité plus modérée. Ceci peut être interprété par un changement de mécanisme de fixation.

A pH acide, en fonction de la concentration en chlorure, le mercure peut se présenter principalement sous 2 formes :

- forte concentration en Cl^- : HgCl_3^-
- faible concentration : HgCl_2

La forme HgCl_3^- est susceptible d'être fixée sur le chitosane par attraction électrostatique en milieu acide ($\text{pH} < 4$). A pH supérieur à 4 la protonation des fonctions aminées du chitosane

diminue entraînant une réduction de la capacité du polymère à piéger les espèces chloro-mercuriques anioniques.

Kawamura et coll. (1993) ont étudié la fixation du mercure sur des billes de chitosane modifiées par greffage de PEI. Ils observent également ces phénomènes. La spéciation du mercure se révèle un paramètre critique pour les performances de fixation. En milieu acide le mercure peut être piégé par attraction électrostatique si le pH est contrôlé par l'acide chlorhydrique, alors que l'utilisation d'acide sulfurique ne permet pas de former de complexe anionique. Le mercure n'est pas piégé dans ces conditions. Dans le cas de solutions de pH proche de la neutralité, ils identifient la forme HgCl_2 qui est fixée par chélation sur les fonctions aminées de l'adsorbant.

Le diagramme de spéciation du mercure est présenté à la figure III.3.

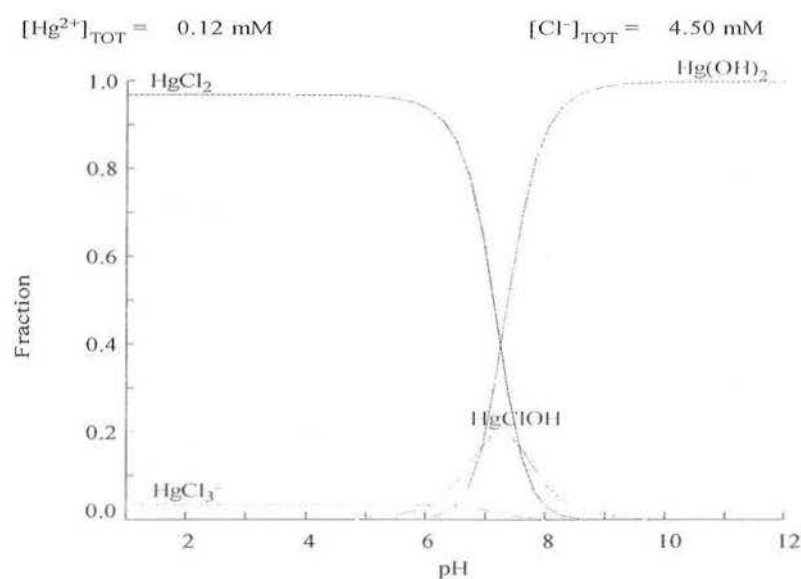


Figure III.3. Diagramme de spéciation du mercure
 $([\text{Hg}] = 24 \text{ mg/L}, [\text{Cl}^-] = 160 \text{ mg/L}, \text{logiciel MEDUSA})$

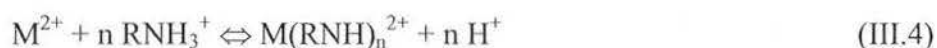
La rétention du mercure est peu affectée par les caractéristiques des membranes.

Juang et coll. (2000) ont étudié la complexation-ultrafiltration de solutions de cuivre, de cobalt, de nickel et de zinc avec le chitosane comme ligand. Ils ont obtenu des résultats similaires. La rétention, faible en milieu acide, augmente lorsque la valeur du pH s'élève.

Le doublet électronique libre de l'azote est responsable de la complexation des cations des métaux de transition en milieu proche de la neutralité (Juang et coll., 2000). Nous avons donc :



et :



Selon l'équation (III.4), l'augmentation de la valeur du pH favorise la complexation des cations (ions Hg^{2+}).

La Figure III.4 représente l'évolution de la rétention du chitosane en fonction du pH.

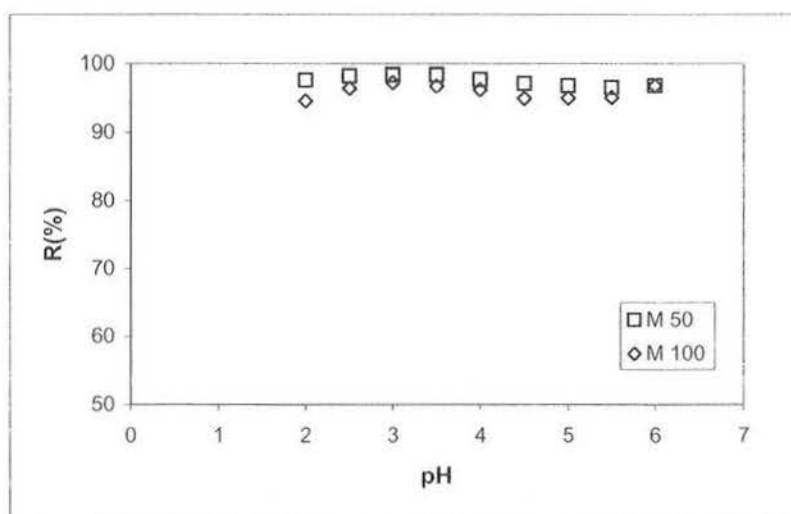


Figure III.4. Taux de rétention du chitosane en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 50 et M 100, pression 2 bars)

Pour les deux membranes utilisées, la rétention du chitosane est élevée et se stabilise autour de 95%. Ce résultat est comparable aux résultats obtenus lors de l'ultrafiltration des solutions de chitosane. Il n'y a pas d'effet significatif du type de membrane sur la rétention du chitosane.

La Figure III.5 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH.

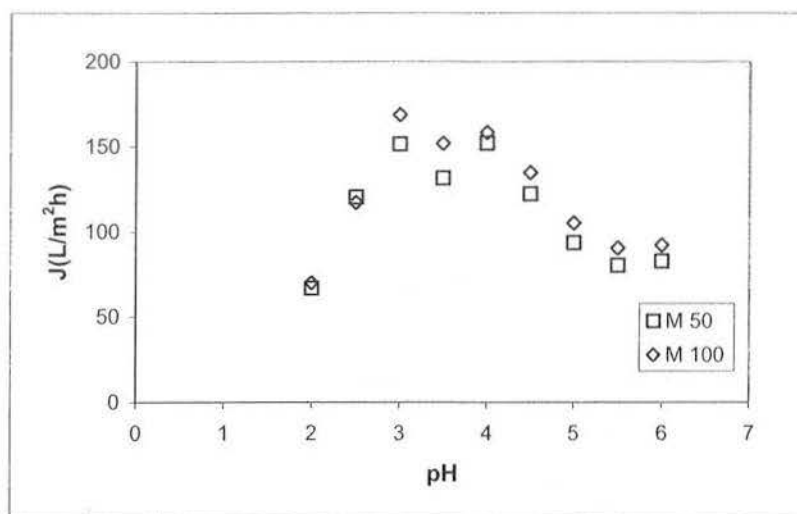


Figure III.5. Evolution du flux de perméat en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 50 et M 100, pression 2 bars)

L'évolution du flux de perméat est comparable à celle enregistrée lors de l'ultrafiltration de solutions ne contenant que du chitosane. La valeur maximale du flux est également trouvée pour $3 < \text{pH} < 4$. La valeur du flux de perméat pour les deux membranes est voisine. L'évolution du flux en fonction du pH peut s'expliquer par le changement de structure des chaînes du polymère (voir chapitre précédent).

Les essais suivants seront effectués à pH 5,5. A ce pH, la fixation du mercure est élevée et la précipitation du chitosane reste négligeable.

III.1.2 Influence du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]}$

L'influence du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]}$, a été étudiée. Les essais ont été effectués avec les membranes M 50 et M 100, sous une pression de 2 bars. Les concentrations en chitosane ont varié entre 50 et 200 mg/L et celles en mercure de 10 à 100 mg/L. Le pH des solutions a été fixé à 5,5.

Les Figures III.6 et 7 représentent la rétention du mercure en fonction de la concentration de ce composé, de la concentration en chitosane et de la membrane d'ultrafiltration.

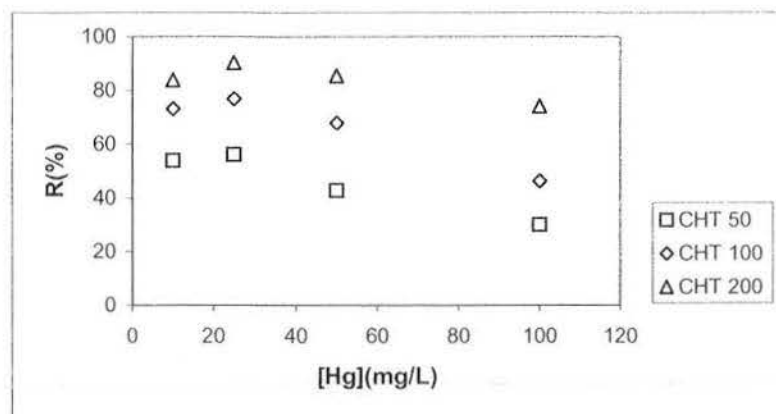


Figure III.6. Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

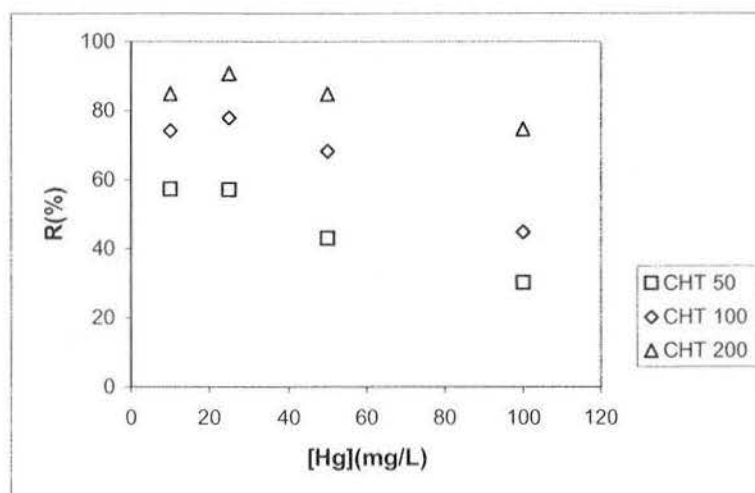


Figure III.7. Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Pour les deux membranes testées, l'évolution du taux de rétention du mercure est similaire. Quelle que soit la concentration en chitosane, la rétention du mercure diminue lorsque la concentration initiale du mercure augmente. Par contre, pour une concentration identique en mercure, la rétention du métal est améliorée avec l'augmentation de la concentration en chitosane. Augmenter la concentration en chitosane permet d'apporter un nombre suffisant de fonctions amine pour complexer le mercure. La rétention optimale est obtenue pour des solutions à 200 mg/L de chitosane et 25 mg/L de mercure. Elle est alors de l'ordre de 90%

pour les deux membranes utilisées. Elle n'est plus que de 75% pour une concentration en mercure multipliée par un facteur 4 (100 mg/L).

Les Figures III.8 et 9 représentent l'influence du rapport des concentrations en chitosane et en mercure, $\frac{L}{M}$ (mole/mole), sur la rétention du mercure.

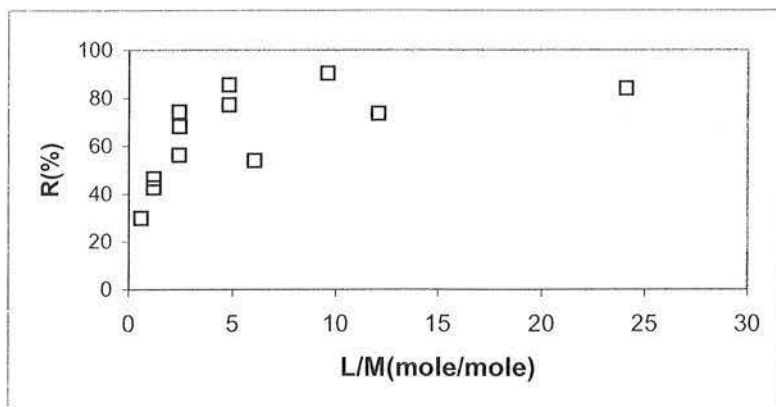


Figure III.8. Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$

([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

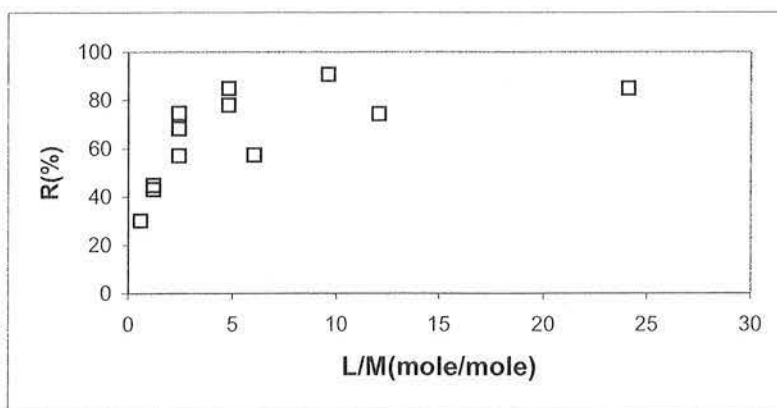


Figure III.9. Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$

([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

La rétention du mercure augmente avec le rapport $\frac{L}{M}$. La concentration élevée en chitosane assure la complexation du mercure. Pour les faibles valeurs du rapport $\frac{L}{M}$, la rétention est faible. La complexation du mercure n'est pas totale par manque de chitosane. La rétention optimale du mercure, pour les deux membranes, est obtenue pour une valeur du rapport $\frac{L}{M}$ égale à 10.

Juang et coll. (2000) ont également observé que la rétention du cuivre est améliorée par l'augmentation du rapport $\frac{L}{M}$, au cours de leurs travaux sur la complexation-ultrafiltration du cuivre avec le chitosane. A pH 6, la rétention maximale du cuivre (90%) est obtenue pour une valeur du rapport $\frac{L}{M}$ égale à 4. A pH 3,1, la rétention maximale est de 65% pour un ratio $\frac{L}{M}$ égal à 10.

Il est intéressant de suivre l'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration initiale en mercure. Les Figures III.10 et 11 représentent cette évolution pour les deux membranes utilisées.

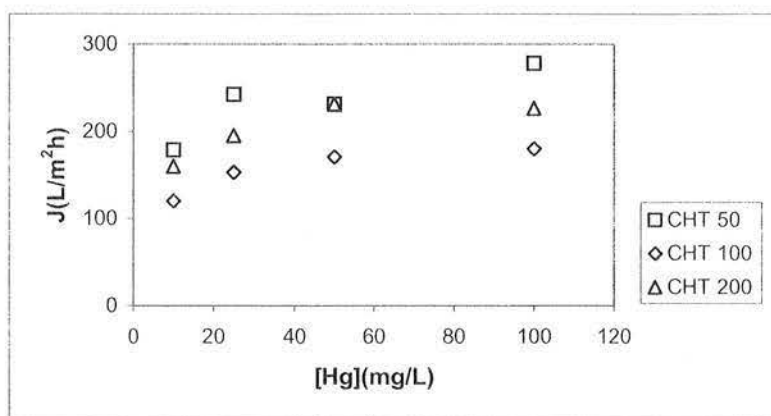


Figure III.10. Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

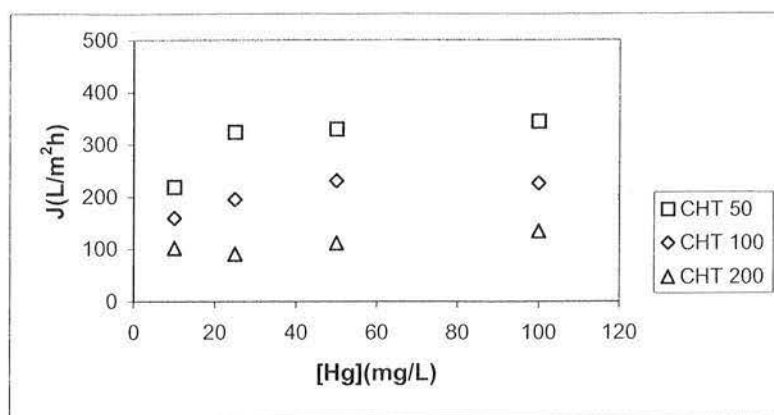


Figure III.11. Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration en Hg et en chitosane ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Avec la membrane M 50, le flux augmente avec la concentration en mercure. Ce phénomène est moins marqué avec la membrane M 100. Il apparaît un changement de la structure de chaîne du chitosane en présence du mercure. L'interaction du mercure avec le chitosane en solution conduit à la formation de structures plus rigides de tailles plus importantes. Cette augmentation de taille permet d'éviter l'entrée des chaînes polymériques susceptibles de s'immobiliser à l'intérieur du réseau polymérique. Ce comportement a été observé également par Sciers (1993) lors de l'étude de la complexation-ultrafiltration du nickel avec le PA (polyacrylate). Les Figures III.12 et 13 représentent l'évolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]}$, $\left\{ \frac{L}{M} \text{ (mole/mole)} \right\}$.

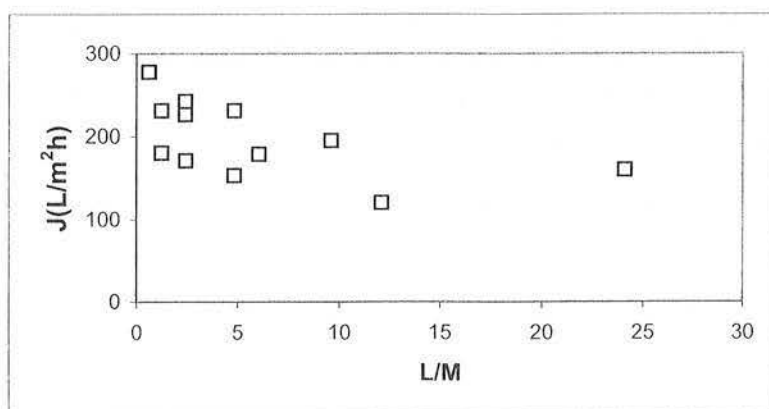


Figure III.12. Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]}$, $\left\{ \frac{L}{M} \right\}$

([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 50, pression 2 bars)

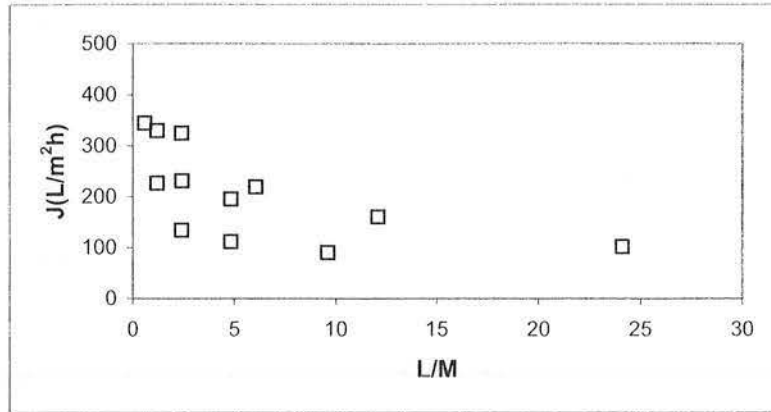


Figure III.13. Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[CHT]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$

([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [CHT] = 50, 100, 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Le flux diminue quand le rapport $\frac{L}{M}$ augmente. Pour la faible valeur de $\frac{L}{M}$, le flux de perméat est élevé.

L'augmentation de la viscosité, des solutions plus concentrées en chitosane, entraîne une diminution du flux de perméat. La polarisation de concentration et/ou la formation de couche sur la surface de la membrane est favorisée.

III.1.3 Influence de la présence de sels

III.1.3.1 Influence de la nature des sels

L'ultrafiltration des solutions contenant du chitosane et du mercure est réalisée, ici, en présence de sels. Les sels testés sont NaCl, CaCl₂, et NH₄Cl. Les essais sont effectués avec des solutions à 200 mg/L de chitosane, 25 mg/L de mercure et 0,1 M du sel choisi. L'ultrafiltration de ces solutions a été effectuée à l'aide des membranes M 100 et sous une pression de 2 bars (2 < pH < 6). La Figure III.14 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction du pH pour différents sels additionnés.

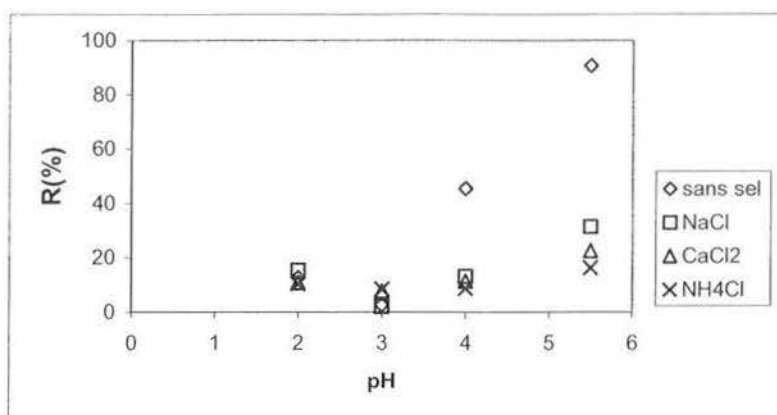


Figure III.14. Taux de rétention du mercure en fonction du pH
 ([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M,
 M 100, pression 2 bars)

La présence de sel provoque une diminution du taux de rétention du mercure (complexation du mercure par les ions chlorure). La force ionique de la solution influe sur l'interaction du soluté avec le polymère, en interférant sur le mécanisme d'attraction électrostatique.

Dans tous les cas, l'augmentation du pH permet une amélioration de l'efficacité de la rétention. Cette variation est beaucoup moins sensible qu'en absence de sel : la rétention n'excède pas 35% en présence de NaCl et reste inférieure à 20% en présence de CaCl₂ et NH₄Cl, contre 90% en absence de sel. Le chlorure d'ammonium par dissociation conduit à la présence d'ions chlorure et ammonium ou d'ammoniac (en fonction du pH) susceptibles de complexer le mercure. Dans le cas présent, à pH 5-6, seuls les chlorures peuvent complexer le mercure.

Bayhan et coll. (2001) rapportent aussi que la présence d'un sel (NaCl) diminue la rétention du métal (Ni) au cours de leur étude de complexation-filtration. La présence de NaCl réduit la complexation du nickel par *Saccharomyces cerevisiae*.

La Figure III.15 représente l'évolution de la rétention du chitosane au cours de l'expérience.

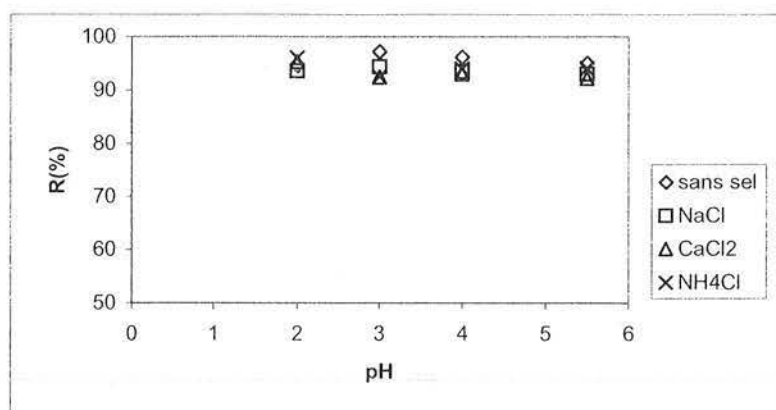


Figure III.15. Taux de rétention du chitosane en fonction du pH

([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

L'ajout de sel n'a pas un effet significatif sur le taux de rétention du chitosane qui se situe vers 95%.

La Figure III.16 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH pour différents sels utilisés.

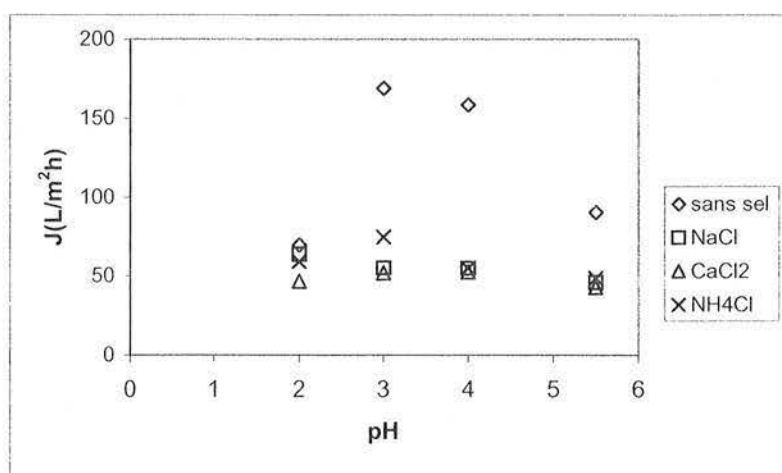


Figure III.16. Evolution du flux de perméat en fonction du pH

([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Le flux de perméat de la solution sans sel est nettement supérieur à ceux enregistrés avec les solutions contenant un sel. Quel que soit le sel utilisé, le flux est toujours plus faible. Une forte diminution du flux est observée à pH 3 et 4. A pH = 3, par exemple, le flux de la

solution sans sel est 170 L/m²h. En présence de sel, le flux n'est plus que de 60 L/m²h. Le sel en contribuant à la neutralisation des charges est susceptible d'influencer la conformation du polymère en solution. La neutralisation des charges par les contre ions (Cl⁻) contribue à une diminution de la répulsion inter-chaînes, qui permet un repliement des chaînes (coiling). L'agglomération des chaînes et leur dépôt à la surface des membranes conduit à une diminution des flux de perméat. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'à pH moins acide (pH 5,5), l'écart des flux de perméat entre les deux séries (avec et sans sel ajouté) est bien moins marqué.

III.1.3.2 Influence de la concentration des ions chlorure

L'évolution de la rétention du mercure lors de l'ultrafiltration des solutions contenant du chitosane, du mercure et des ions chlorure a été testée. Cette étude a été menée avec des solutions contenant 200 mg/L de chitosane et 25 mg/L de mercure. Les ions chlorure, dont la concentration varie de 0,1 à 0,5 M, proviennent de l'ajout de NaCl. Le pH des solutions a été fixé à 5,5. L'ultrafiltration de ces solutions a été effectuée à l'aide des membranes M 100 et sous une pression de 2 bars.

La Figure III.17 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure.

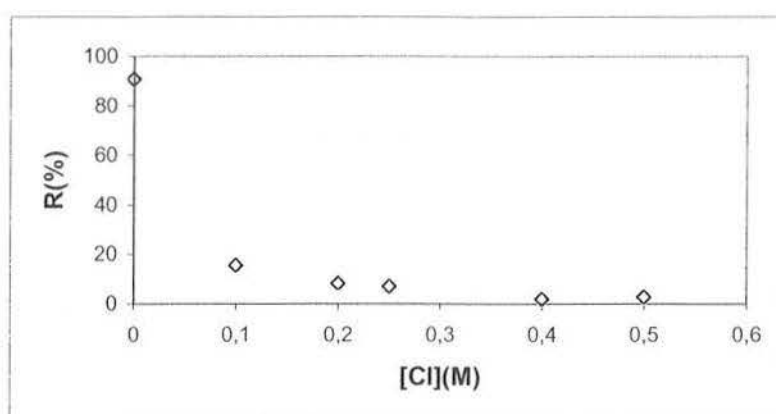


Figure III.17. Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [\text{NaCl}] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

La rétention du mercure diminue significativement lorsque la concentration en ions chlorure augmente. La rétention du mercure, de 90% sans ajout de NaCl, diminue jusqu'à 15% en

présence de 0,1 M d'ions chlorure, pour atteindre seulement 2,5% quand la concentration en chlorure s'élève à 0,5 M. La concentration en ions chlorure contrôle la spéciation du mercure (Figure III.18). Dès que cette concentration excède 0,1 M, le mercure prédomine en solution sous forme chloro-anionique (HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}). Ces formes peuvent interagir avec les amines protonées du chitosane en milieu acide. Dans le cas présent (pH 5,5), le chitosane n'est que faiblement protoné ; il ne peut donc pas fixer ces espèces anioniques et la rétention du mercure diminue fortement (rétention inférieure à 10% dès que la concentration en Cl^- excède 0,2 M).

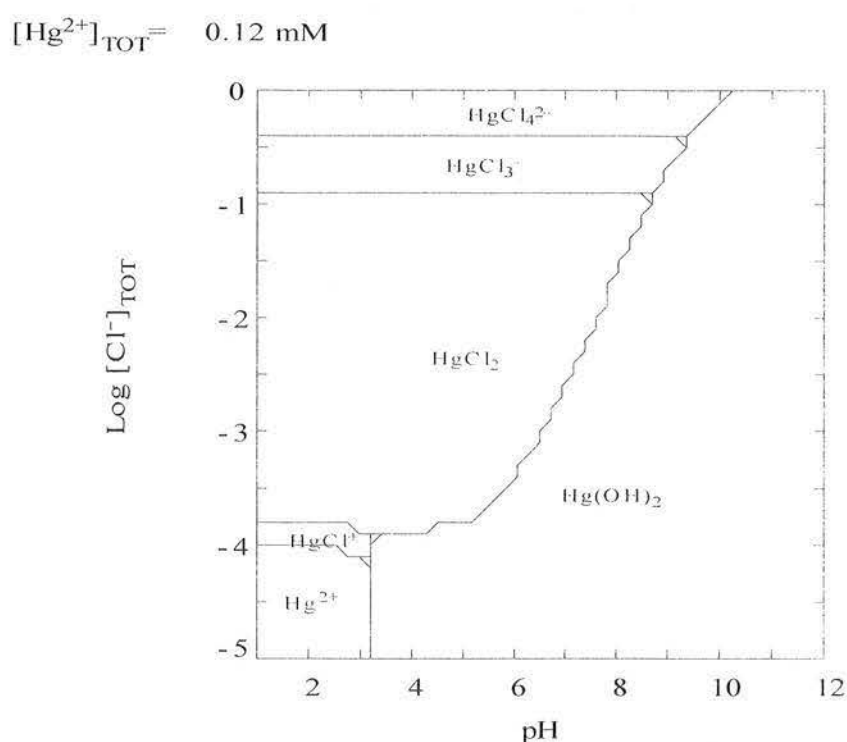


Figure III.18. Spéciation du mercure en fonction de la concentration d'ions chlorure (logiciel MEDUSA)

Juang et coll. (2000) ont rapporté également que la rétention du cuivre diminue avec l'augmentation de la concentration des ions chlorure.

Tabatai et coll. (1995) ont noté que l'augmentation de la concentration en sel (changement de la force ionique) dans la solution réduit la capacité de complexation du polymère. La force ionique influence la stabilité du complexe métal-polymère et modifie la constante de dissociation. L'augmentation de la valeur de la constante de dissociation diminue l'aptitude du polymère à former un complexe avec le métal et conduit à réduire la rétention du métal.

La Figure III.19 représente l'évolution de la rétention du chitosane en fonction de la concentration des ions chlorure.

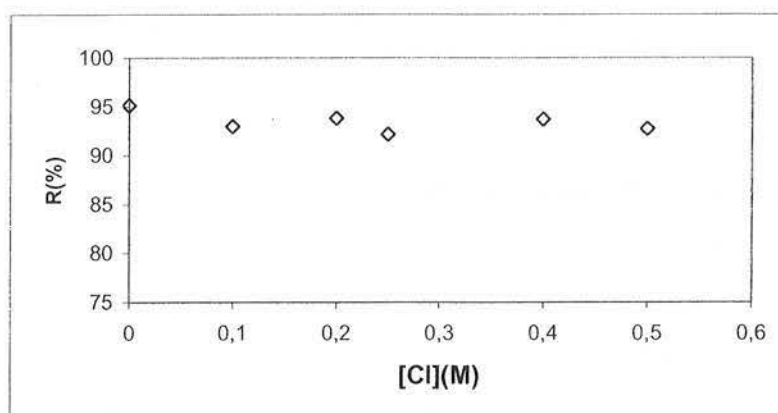


Figure III.19. Taux de rétention du chitosane en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [\text{NaCl}] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Contrairement à la rétention du mercure, la rétention du chitosane reste stable, autour de 90-95%. Dans ce cas, il n'y a pas d'effet significatif de la concentration des ions chlorure sur la rétention du chitosane. (Cf. Figure III.15).

La Figure III.20 représente l'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure.

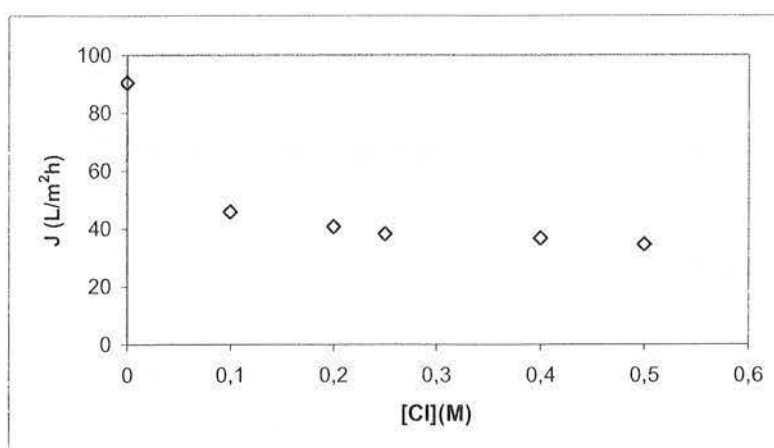


Figure III.20. Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25mg/L, [CHT] = 200 mg/L, $0 \leq [\text{NaCl}] \leq 0,5$ M, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Le flux de perméat diminue quand la concentration en ions chlorure augmente. Le flux de perméat est divisé d'un facteur 2 (90 à 45 L/m²h) quand la teneur en ions chlorure varie de 0 à 0,1 M et d'un facteur 3 pour une teneur en ions chlorure variant de 0 à 0,5 M (90 à 30 L/m²h). L'ajout du sel (NaCl) provoque le blocage de la membrane entraînant la diminution du flux de perméat.

Le pouvoir complexant du chitosane vis-à-vis du mercure a été mis en évidence au travers de ces études d'ultrafiltration. Cette étude montre que la présence du chitosane augmente la rétention du mercure : à pH 5, la rétention du mercure en présence du chitosane est de 85% contre 10% sans complexant. L'influence du pH sur la rétention du mercure a été également étudiée : pour $2 < \text{pH} < 3,5$, la rétention du mercure est faible, au-delà de ces valeurs, la rétention du mercure augmente jusqu'à 93% à pH 6. La rétention du mercure dépend également de la concentration en chitosane. Elle est favorisée par les concentrations élevées en complexant. Pour une concentration identique en mercure, la solution contenant 200 mg/L de chitosane permet l'obtention du taux de rétention maximal. La présence d'ions chlorure provoque une diminution du taux de rétention du mercure, indépendante de la nature du sel utilisé. La rétention du mercure est quasi nulle pour une forte concentration d'ions chlorure.

Après l'étude du couplage complexation-ultrafiltration du mercure en présence de chitosane comme ligand, des travaux similaires ont été effectués avec un autre complexant : la polyéthylèneimine (PEI). Le protocole expérimental mis en œuvre précédemment a été maintenu.

III.2 Complexation-ultrafiltration du mercure par la PEI

III.2.1 Influence du pH

L'ultrafiltration de solutions contenant 200 mg/L de PEI et 25 mg/L de mercure, avec des membranes M 100 et sous une pression de 2 bars, a permis de déterminer l'influence du pH sur la rétention du mercure (Figure III.21). Le pH étudié varie de 2 à 6.

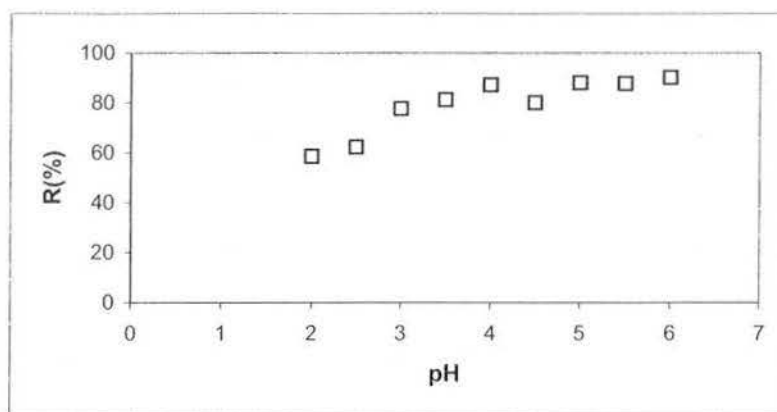


Figure III.21. Taux de rétention du mercure en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

La rétention du mercure est améliorée avec l'augmentation du pH. A ces valeurs de pH (> 4), la formation du complexe par la PEI, qui contient des groupements amine comme le chitosane, est favorisée. La compétition des protons est moindre. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par Volchek et coll. (1993) sur la rétention du nickel avec la PEI. Pour des concentrations identiques en polymère et en métal, à pH élevé, la rétention du métal est également améliorée.

La rétention du mercure après complexation par la PEI, à pH 2 (60%), est relativement importante par rapport à celle obtenue avec le chitosane comme complexant. Une étude similaire a été réalisée par Aliane et coll. (2001). Les résultats obtenus conduisent à la conclusion que la PEI est capable de fixer le métal à pH plus acide. Michelet (1995) a noté que le pH optimum pour la complexation est proche de 5-6. Cette augmentation de l'efficacité de la rétention avec l'élévation de la valeur du pH conduit à des rendements de récupération proches de 90%, du même ordre que ceux obtenus avec le chitosane comme complexant.

L'augmentation du pH se traduit par une amélioration de la rétention du mercure. Cette progression du taux de rétention est plus particulièrement sensible entre pH 2 et pH 3,5. Au delà de pH 3, la rétention du mercure se stabilise au dessus de 90% dans ces conditions opératoires. Si à pH proche de la neutralité les performances sont comparables à celles du chitosane en milieu acide la PEI se révèle significativement plus efficace que le biopolymère. La PEI portant des fonctions aminées comme le chitosane réagit avec le mercure par des processus analogues à ceux cités pour le biopolymère. La principale différence entre PEI et chitosane concerne la présence de fonctions aminées secondaires et tertiaires dans le polymère

synthétique en plus des fonctions aminées primaires communes aux 2 macroligands. La substitution sur les fonctions aminées peut induire des propriétés acido-basiques différentes. Kobayashi et coll. (1987) ont étudié les propriétés acido-basiques et de complexation de différentes PEI (linéaires et ramifiées, avec différents degrés de polymérisation). Ils observent que le pK_a de la PEI ramifiée diminue quand augmente le degré de polymérisation, tout en restant supérieur à 8. Dans les conditions expérimentales sélectionnées pour nos essais les fonctions aminées sont protonées. Ils ont toutefois observé, comme Bloys van Treslong (1974), que la protonation reste incomplète (n'excédant pas 70%). Cela revient à considérer que même en milieu acide (pH 2) certaines fonctions aminées (près de 30%) restent libres et susceptibles de complexer le mercure. Desmares (1993) effectuant le titrage d'une solution alcaline de PEI par HCl observe la formation de 2 sauts de pH caractérisant la présence de groupements azotés primaires et secondaires. Elle note toutefois que la proximité de leur pK_a ne permet pas leur détermination. Nagaya et coll. (1996) effectuent également le titrage potentiométrique d'une PEI ramifiée et n'observent pas de sauts de pH très marqués. La présence d'amines primaires, secondaires et tertiaires dont les pK_a sont proches ne permet pas d'identifier ces sauts de pH. Ils observent comme pour tous les polyélectrolytes que le pK_a moyen décroît avec le degré de protonation du polymère (et quasi indépendamment de la concentration). En effet l'ionisation du polyélectrolyte est contrôlée par les interactions imputables aux groupes voisins chargés. Le pK_a s'exprime par une relation du type :

$$pK_a = pH - \log \left[\frac{1-\alpha}{\alpha} \right] \quad (III.5)$$

où
$$\alpha = \beta \frac{[H^+]}{C_p} \quad (III.6)$$

avec α : degré de protonation

β : degré de neutralisation

Le faible effet du pH (comparé au chitosane, dont le pK_a est proche de 6,5) est principalement lié à la présence d'une fraction non négligeable des fonctions aminées sous une forme libre disponible pour la chélation du mercure. Dans le titrage de solution de PEI (linéaire) en présence de nickel, Kobayashi et coll. (1987) observent un comportement acide de plus en marqué du système PEI-HCl quand la concentration du nickel augmente.

La Figure III.22 représente l'évolution de la rétention de la PEI en fonction du pH.

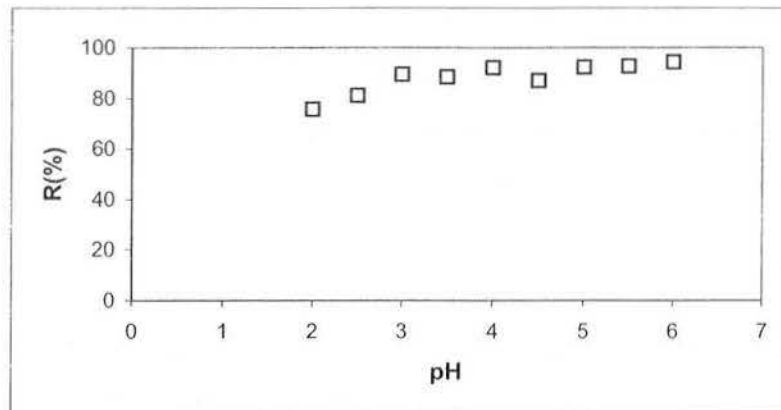


Figure III.22. Taux de rétention de la PEI en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

La rétention de la PEI (en présence de mercure) suit un profil comparable à celui obtenu en absence de métal : elle n'excède pas 75% à pH 2 (plus faible que pour la PEI seule) mais atteint 90% pour $\text{pH} \geq 4$. Le taux de rétention du polymère est alors comparable à celui enregistré au cours de l'essai avec la PEI seule. Volchek et coll. (1993) ont observé également que la rétention de la PEI est améliorée par une augmentation de pH. Ils émettent l'hypothèse d'une adsorption ou d'une accumulation de la PEI à la surface de la membrane. L'évolution du flux de perméat en fonction du pH est présentée sur la Figure III.23.

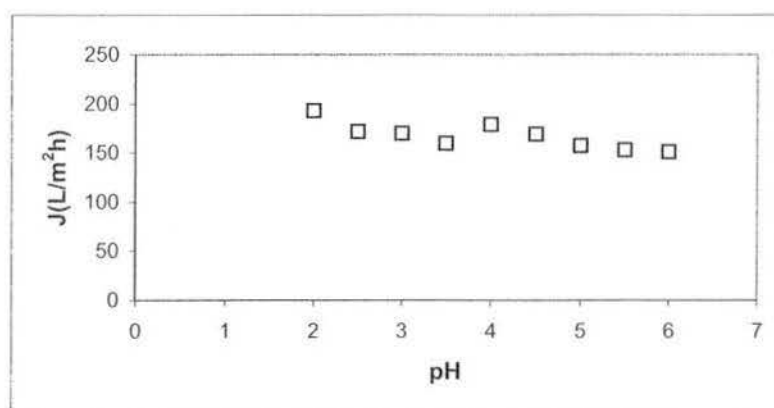


Figure III.23. Evolution du flux de perméat en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, pression 2 bars)

Une élévation de la valeur du pH conduit à une légère diminution du flux. Ce phénomène est observé également par Vocheck et coll. (1993) qui l'attribuent à l'accumulation du polymère

sur la surface de la membrane. Le flux, de 200 L/m²h à pH = 2, se stabilise vers 150 L/m²h pour pH ≥ 5. Il est comparable à celui enregistré avec les solutions de PEI (sans ajout de mercure). Il est plus élevé que celui obtenu avec les solutions « chitosane-mercure ». La formation d'une structure plus rigide du polymère en présence de métal, qui limiterait le colmatage et l'accumulation des chaînes polymériques à l'entrée du réseau poreux de la membrane, peut constituer une explication.

Kobayashi et coll. (1987) ont toutefois observé que la viscosité spécifique de la PEI (ramifiée) est indépendante du pH : la conformation compacte et globulaire de la PEI ramifiée peut expliquer ce résultat. Cette indépendance de la viscosité vis-à-vis du pH peut expliquer le faible impact du pH sur le flux de perméat.

III.2.2 Influence du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]}$

L'influence du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]}$, a été étudiée. Les essais ont été effectués avec les membranes M 100, sous une pression de 2 bars. Les concentrations en PEI ont varié entre 50 et 200 mg/L et celles en mercure de 10 à 100 mg/L. Le pH des solutions a été fixé à 6.

La Figure III.24 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction de la concentration initiale de ce composé.

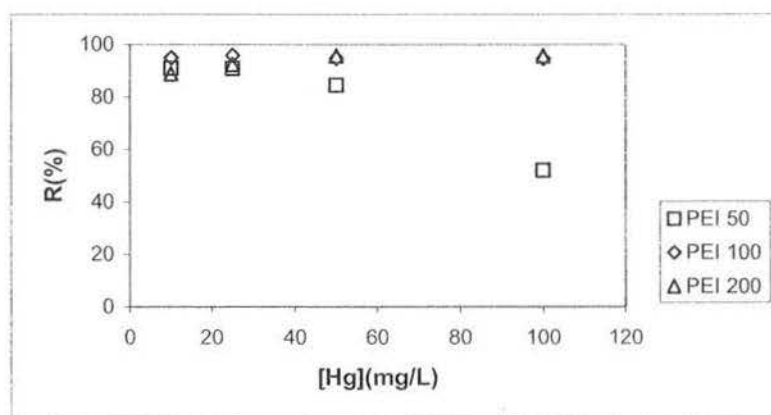


Figure III.24. Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration en Hg et en PEI ([Hg] = 10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI] = 50, 100, 200 mg/L, M 100, pH 6, pression 2 bars)

Les résultats obtenus sont différents de ceux enregistrés avec le chitosane comme ligand, pour lequel la rétention du mercure diminuait avec une augmentation de la concentration quelle que soit la concentration en biopolymère. Avec la PEI, une différence importante est notée pour $[Hg]=100$ mg/L. A cette concentration, des ajouts de PEI de 100 et 200 mg/L permettent un taux de rétention supérieur à 90%. Ce taux n'est plus que de 50% pour un ajout de PEI de 50 mg/L. Il n'y a pas suffisamment de PEI pour complexer le mercure. Les taux de rétention, pour des ajouts de PEI de 100 et 200 mg/L, ne dépendent pas de la concentration initiale en mercure, dans la plage étudiée. Kryvoruchko et coll. (2002) ont observé une élévation de la rétention du nickel et du cobalt lorsque la concentration de PEI augmente. Uludag (1997) note également une valeur constante de la rétention du mercure sur un large spectre de concentrations en polymère.

La Figure III.25 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]}$, $\left\{ \frac{L}{M} \right\}$ (mole/mole).

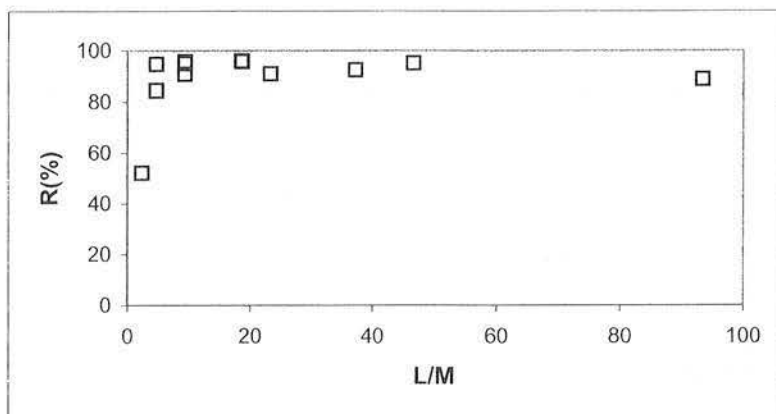


Figure III.25. Taux de rétention du mercure en fonction du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$

($[Hg] = 10, 25, 50, 100$ mg/L, $[PEI] = 50, 100, 200$ mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

La rétention du mercure augmente fortement quand le rapport $\frac{L}{M}$ passe de 5 à 10 puis elle se stabilise. La rétention optimale du mercure est obtenue à partir d'un rapport $\frac{L}{M}$ égal à 10. Ce résultat est similaire à celui observé lors des essais réalisés avec le chitosane.

Ce résultat est conforme à celui présenté par Pastor (2002). Il observe une faible rétention du mercure pour une concentration en PEI faible par rapport au mercure à complexer ($[Hg] > 10 [PEI]$).

La Figure III.26 représente l'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration en mercure.

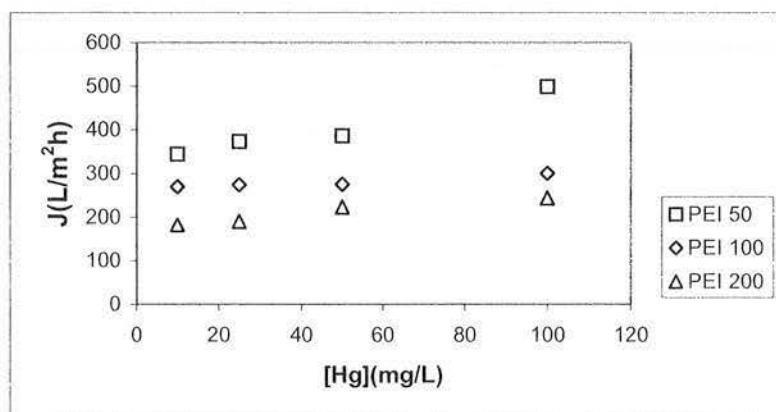


Figure III.26. Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration en Hg et en PEI ($[Hg] = 10, 25, 50, 100$ mg/L, $[PEI] = 50, 100, 200$ mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Pour les trois concentrations en PEI étudiées, le flux augmente avec la concentration en mercure. Ces résultats sont similaires à ceux observés avec le chitosane comme ligand. Le flux de perméat dépend de la concentration initiale en PEI. Celui obtenu avec la solution à 50 mg/L de PEI est le double de celui enregistré avec la solution à 200 mg/L. La viscosité de la solution explique ce résultat. Kryvoruchko et coll. (2004) après l'étude de la complexation-ultrafiltration du cobalt par la PEI, notent la même tendance et concluent que l'augmentation de la viscosité cause cette diminution du flux.

La Figure III.27 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{L}{M}$.

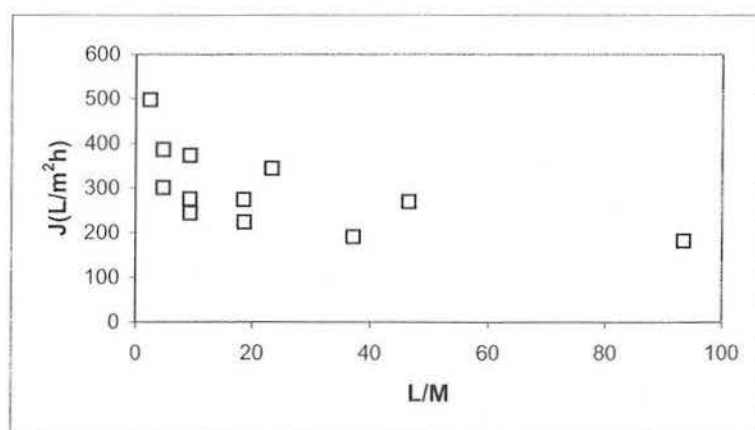


Figure III.27. Evolution du flux de perméat en fonction du rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]} \left\{ \frac{L}{M} \right\}$

([Hg]=10, 25, 50, 100 mg/L, [PEI]=50, 100, 200 mg/L, pH 6, M 100, pression 2 bars)

Le flux de perméat diminue quand le rapport $\frac{L}{M}$ augmente comme dans le cas des solutions contenant du chitosane et du mercure. Le flux, de 500 L/m²h pour $\frac{L}{M} = 2$, chute à 180 L/m²h pour $\frac{L}{M} = 93$.

Comme dans le cas du couplage complexation-ultrafiltration du mercure avec le chitosane, la rétention du mercure avec la PEI dépend du pH même si cet effet est moins marqué que dans le cas du biopolymère. Augmenter le pH permet d'améliorer la rétention du mercure. Le rapport $\frac{[PEI]}{[Hg]}$ influe également sur le taux de rétention du mercure : un rapport égal ou supérieur à 10 permet d'atteindre une rétention maximale du métal.

III.2.3 Influence des sels

III.2.3.1 Influence de la nature des sels

L'ultrafiltration des solutions contenant de la PEI et du mercure est réalisée en présence de sels tels que NaCl, CaCl₂, et NH₄Cl. Les essais sont effectués avec des solutions contenant 200 mg/L de PEI, 25 mg/L de mercure et 0,1 M du sel choisi. L'ultrafiltration de ces solutions a été effectuée avec la membrane M 100 et sous une pression de 2 bars (2 < pH < 5,5).

La Figure III.28 représente l'évolution de la rétention du mercure, en présence des différents sels, en fonction du pH.

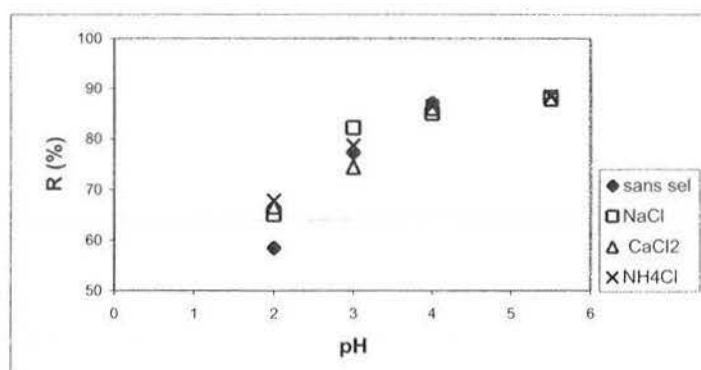


Figure III.28. Taux de rétention du mercure en fonction du pH

([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M, M 100, pression 2 bars)

Dans le cas des solutions contenant du chitosane et du mercure, une diminution du taux de rétention du mercure avait été observée. Ici, l'ajout de sel ne modifie pas les performances de rétention qui restent indépendantes du sel utilisé. La rétention du mercure est toujours favorisée par une augmentation du pH. Muslehiddinoglu et coll. (1998) ont étudié l'impact de la présence de calcium sur la récupération du mercure et du cadmium pour le couplage complexation-ultrafiltration en utilisant également la PEI. Ils n'observent pas un effet significatif de la concentration en ions calcium sur la rétention des métaux.

La Figure III.29 représente l'évolution de la rétention de la PEI en présence des différents sels et en fonction du pH.

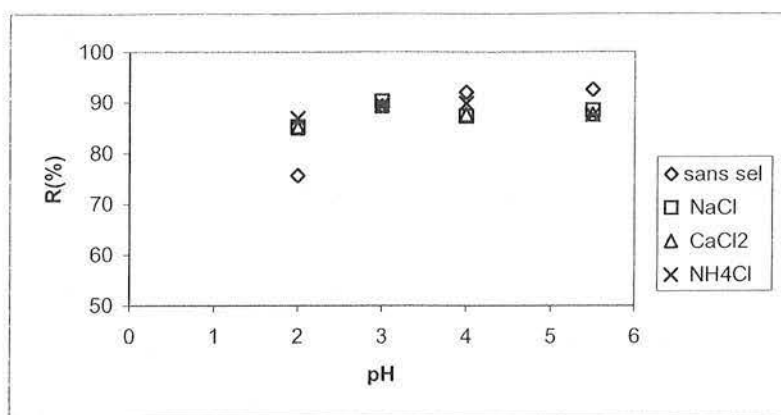


Figure III.29. Taux de rétention de la PEI en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M,
 M 100, pression 2 bars)

Les valeurs de la rétention de la PEI, en présence ou non de sels, sont voisines. Pour $3 \leq \text{pH} \leq 5,5$, la rétention de la PEI est de 90% environ. Elle est indépendante du type de sel utilisé. Ce résultat est analogue à celui observé au cours des essais effectués avec le chitosane comme ligand. La Figure III.30 présente l'évolution du flux de perméat des solutions contenant de la PEI et du mercure en présence des différents sels en fonction du pH.

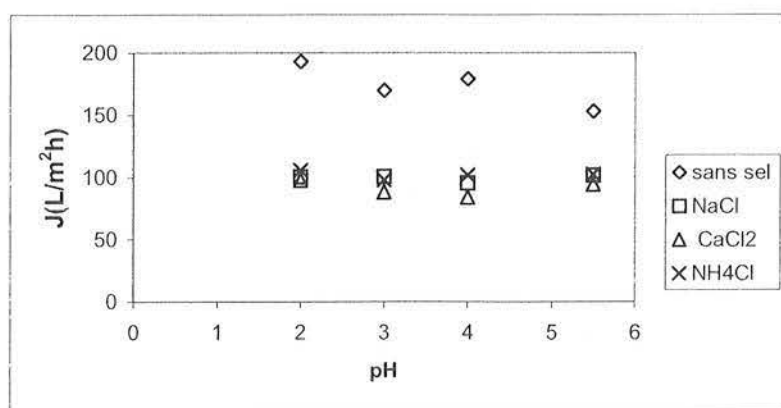


Figure III.30. Evolution du flux de perméat en fonction du pH
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, [NaCl] = [CaCl₂] = [NH₄Cl] = 0,1 M,
 M 100, pression 2 bars)

De grandes similitudes apparaissent entre ces essais et ceux obtenus avec le chitosane. En absence de sels, le flux diminue quand le pH augmente. Il reste quasi constant (100 L/m²h) en présence de sels (indépendant du type de sels) et approximativement 2 fois plus faible qu'en l'absence de sel. La présence de sel peut jouer sur la conformation des chaînes du polymère,

en produisant un effet de "screening" (ou de compensation) des charges portées par le polymère en fonction du pH.

III.2.3.2 Influence de la concentration des ions chlorure

L'évolution de la rétention du mercure lors de l'ultrafiltration des solutions contenant de la PEI, du mercure et des ions chlorure a été observée. Cette étude a été menée avec des solutions contenant 200 mg/L de PEI et 25 mg/L de mercure. Les ions chlorure, dont la concentration varie de 0,1 à 0,5 M, proviennent de l'ajout de NaCl. Le pH des solutions a été fixé à 5,5. L'ultrafiltration de ces solutions a été effectuée à l'aide des membranes M 100 et sous une pression de 2 bars.

La Figure III.31 représente l'évolution de la rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure.

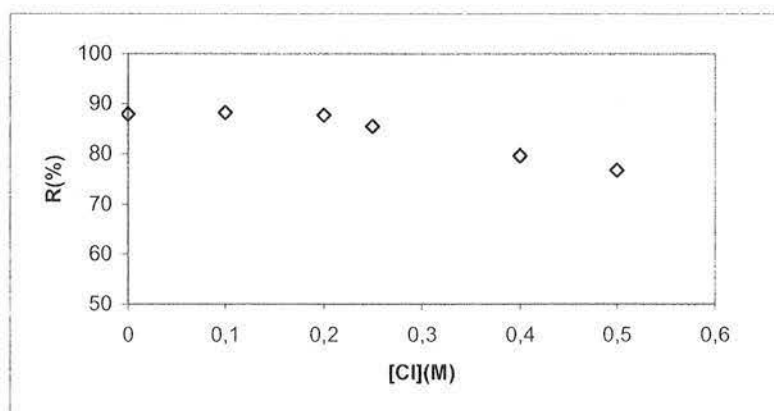


Figure III.31. Taux de rétention du mercure en fonction de la concentration des ions chlorure ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Le taux de rétention du mercure diminue légèrement quand la concentration en ions chlorure augmente. Il passe d'une valeur de 88%, pour la solution sans ajout d'ions chlorure, à 77% pour la solution à 0,5 M d'ions chlorure. La complexation du mercure par la PEI est peu affectée par la présence d'ions chlorure, dans les conditions expérimentales choisies, contrairement aux résultats obtenus avec le chitosane. Cette différence entre le chitosane et la PEI peut être expliquée en présence de fortes concentrations en ions chlorure par : (a) un changement dans les mécanismes de fixation lié à la spéciation du mercure, et (b) les propriétés acido-basiques des macroligands. Ainsi en présence de fortes concentrations en

ions chlorure le mercure est présent sous forme chloro anioniques (HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}) qui peut être fixé sur la PEI par attraction électrostatique. La PEI dont le pK_a reste proche de 8 à faible degré de protonation et excède 6 à demi protonation (Nagaya et coll., 1996) présente une forte proportion de fonction aminées protonées à pH 5,5 qui rend possible la fixation des complexes chloro-anioniques du mercure. Ce phénomène est beaucoup moins important dans le cas du chitosane. Au contraire à faible concentration en ions chlorure le mercure est principalement sous forme HgCl_2 , il ne peut être piégé que par chélation sur les fonctions amines libres à la fois sur le chitosane et sur la PEI, dont 30% des groupes aminés restent libres (Kobayashi, 1987). Ainsi dans le cas du chitosane le changement dans la spéciation du mercure (formation de complexes chloro-anioniques) réduit la capacité de chélation du métal sur le polymère, alors que dans le cas de la PEI, la présence de groupes aminés protonés permet la fixation des complexes chloro-anioniques par un mécanisme différent (attraction électrostatique).

Barron-Zambrano et coll. (2002) ont observé que les ions chlorure ont une forte influence sur la rétention du mercure par la PEI pour $\text{pH} < 5$. La rétention du mercure diminue lorsque la concentration en ions chlorure augmente. En fait, en milieu acide, les ions chlorure agissent comme des ions compétiteurs pour la complexation du mercure par la PEI. Ils ont réalisé des essais avec une concentration en PEI de 0,1 g/L pour des concentrations en ions chlorure de 0 à 1 M. L'effet plus marqué des chlorures, signalé par ces auteurs, peut s'expliquer par des conditions opératoires plus défavorables (concentration en PEI plus faible et teneurs en chlorures plus fortes). Un ajout trop important de chlorure peut alors conduire à un effet compétiteur de ces ions chlorure vis-à-vis des complexes chloro-anioniques qui en limite la fixation.

Michelet (1995) note également une diminution de la rétention des métaux (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) par la PEI lorsque la concentration des ions chlorure augmente. Ce phénomène est dû à la formation de complexes chlorure avec les métaux qui concurrence la complexation des métaux par le PEI. Les complexes chlorure métalliques traversant alors la membrane, le taux de rétention des métaux chute.

La Figure III.32 représente l'évolution de la rétention de la PEI en fonction de la concentration des ions chlorure.

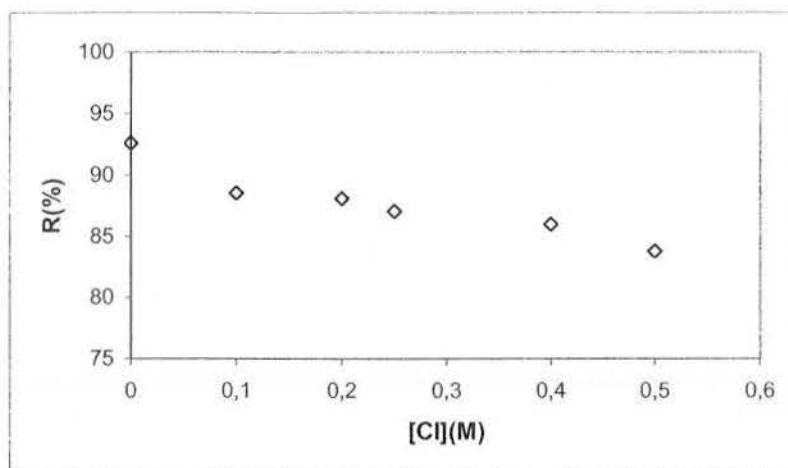


Figure III.32. Taux de rétention de la PEI en fonction de la concentration des ions chlorure
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Comme dans le cas de la rétention du mercure, la rétention de la PEI connaît une légère diminution. Elle est de 93%, en absence des ions chlorure, et de 84% pour une concentration en ions chlorure de 0,5 M. Ceci peut s'expliquer par le passage de la fraction de PEI qui ne complexe pas le mercure.

La Figure III.33 représente l'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure.

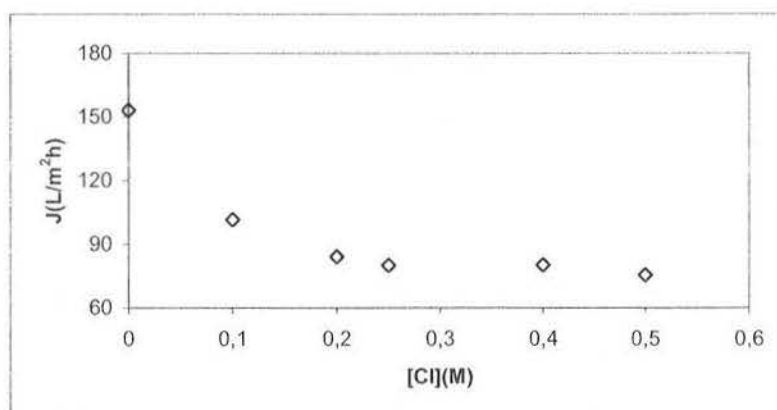


Figure III.33. Evolution du flux de perméat en fonction de la concentration des ions chlorure
 ([Hg] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, pH 5,5, M 100, pression 2 bars)

Le flux de perméat de la solution sans ions chlorure est de 160 L/m²h. Il est pratiquement divisé par 2 pour la concentration en ions chlorure de 0,5 M. Cette diminution n'est pas

linéaire. La décroissance est particulièrement significative entre 0 et 0,2 M. Le flux se stabilise pour les concentrations en Cl^- supérieures.

Les résultats expérimentaux, obtenus au cours de cette étude, montre que la rétention du mercure est améliorée en présence d'un polymère complexant. Le chitosane est efficace à pH 5,5. La rétention du mercure est de 91%. Ce taux de rétention est comparable à celui obtenu avec la PEI (90%). Le pH joue un rôle important. Les deux polymères testés portent des groupements amine. La complexation du mercure est améliorée par l'augmentation du pH. A pH 3,5, par exemple, la rétention du mercure avec le chitosane est de 3%, pour atteindre 91% à pH 5,5. La présence de sel provoque une diminution de taux de rétention du mercure et du flux de perméat. En présence de NaCl, la rétention du mercure avec le chitosane diminue de 91% à 31% (pH 5,5). La rétention du mercure en présence de la PEI est indépendante de la nature du sel présent.

Le Tableau III.1 permet la comparaison des résultats obtenus avec les deux polymères testés (R en % et J en $\text{L/m}^2\text{h}$).

Tableau III.1. Taux de rétention (R) et flux de perméat (J) lors de l'ultrafiltration des solutions de mercure en présence de chitosane ou de PEI

	CHT	PEI
R Hg pH 3,5	3	80
J Hg pH 3,5	150	160
R Hg pH 5,5	90	90
J Hg pH 5,5	90	93
R Hg pH 5,5 NaCl 0,1 M	30	88
J Hg pH 5,5 NaCl 0,1 M	45	102
R Hg pH 5,5 CaCl_2 0,1 M	22	88
J Hg pH 5,5 CaCl_2 0,1 M	45	95
R Hg pH 5,5 NH_4Cl 0,1 M	16	88
J Hg pH 5,5 NH_4Cl 0,1 M	50	100
R Hg pH 5,5 NaCl 0,5 M	2,5	77
J Hg pH 5,5 NaCl 0,5 M	35	76

III.3 Détermination de la capacité de fixation du métal

Un bilan matière sur le perméat et le rétentat est utilisé pour évaluer la quantité de mercure retenu par le polymère. Cette quantité de métal (en mg ou en mmol) est rapportée à la quantité de polymère présente dans le rétentat. Cette quantité de métal retenu tient compte du coefficient de rétention du polymère dans les conditions expérimentales sélectionnées. La quantité de polymère (en mg) est convertie en mmol de monomère équivalent : mmol N ou mmol $-NH_2$ pour le chitosane, ou mmol monomère équivalent de la PEI. La masse molaire de l'unité monomérique équivalente du chitosane a été évaluée à 166 g/mole, celle de la PEI à 43 g/mole. Tenant compte du taux de désacétylation du chitosane (87%), il est possible d'établir que 1 g de chitosane correspond à 6 mmol de N, et 5,2 mmol de $-NH_2$. Au contraire dans le cas de la PEI, 1 g de PEI correspond à 24,3 mmol de monomère équivalent. Le bilan matière permet donc de calculer une capacité de complexation ou de fixation que l'on exprimera en mg Hg/g polymère ou en mmol Hg/mmol N ou en mmol Hg/mmol $-NH_2$. La modélisation des isothermes de complexation ou de fixation sera réalisée en utilisant un modèle analogue à celui des isothermes d'adsorption décrites par Langmuir (1918).

Il faut noter que l'utilisation des modèles d'adsorption est seulement justifiée dans le cas des interactions entre un fluide (gaz/liquide) et un solide. Ces relations ont été extrapolées en postulant que le métal est immobilisé sur la totalité du polymère retenu par la membrane. On parlera donc d'une capacité de fixation plutôt que de capacité d'adsorption.

III.3.1 Rappels sur les modèles d'adsorption

Les principaux modèles d'adsorption ont été établis pour décrire les équilibres de transfert gaz/solides. Leur extension aux échanges liquides/solides a fait l'objet de nombreuses études. Nous allons rappeler les principaux modèles, en particulier les isothermes de Langmuir et Freundlich. La finalité de ces modèles est d'établir une relation entre la concentration du soluté dans la phase liquide et celle dans la phase solide. Ici cette relation s'exprimera entre la concentration du soluté dans la phase liquide (perméat) et celle dans le polymère (retenu dans le rétentat).

L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant la quantité de métal fixée en fonction de la concentration en solution à l'équilibre, et correspondant au partage à l'équilibre des solutés entre la phase liquide (solvant) et la phase solide (adsorbant). Dans le cas de la fixation de métal, la quantité de métal fixée est déterminée par un bilan matière :

$$q_{eq} = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (III.7)$$

avec q_{eq} : concentration de métal dans la phase solide (mg/g)
 C_o : concentration initiale de métal (mg/L)
 C_{eq} : concentration résiduelle en solution d'équilibre (mg/L)
 M : masse d'adsorbant (g)
 V : volume de solution (L)

Expérimentalement, l'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la concentration du métal dans la phase solide (q) en fonction de la concentration résiduelle en solution à l'équilibre (C_{eq}).

III.3.1.1 Le modèle de Langmuir

C'est un modèle mécanistique qui, à l'origine, a été utilisé pour décrire l'isotherme d'adsorption de gaz et qui est construit à partir des hypothèses suivantes :

On considère l'adsorption d'un gaz de pression p sur un solide composé de S sites actifs. S_1 sites sont occupés par une molécule adsorbée et une seule. L'adsorption se fait en mono couche sans interaction entre les molécules adsorbées ni migration sur la surface. Chaque site actif possède la même énergie. Les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules de gaz sont respectivement égales à $k_1 S_1$ et $k_2 p(S - S_1)$. L'expression sous forme différentielle de la quantité de polluant fixée donne l'équation suivante :

$$\frac{dS_1}{dt} = k_2 p(S - S_1) - k_1 S_1 \quad (III.8)$$

On définit à présent $\theta = \frac{S_1}{S}$, facteur de recouvrement de la surface et b, rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption égal à $\frac{k_1}{k_2}$. L'équation (III.8) s'écrit alors :

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (III.9)$$

En solution aqueuse, on trouve une expression du même type en divisant l'équation (III.9) par $N \times m$ (N étant le nombre d'Avogadro et m la masse d'adsorbant).

Finalement, on obtient l'équation de Langmuir :

$$q = q_m \frac{bC_{\text{eq}}}{1+bC_{\text{eq}}} \quad (III.10)$$

q est la concentration du polluant dans le solide (mg/g).

q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

b est un paramètre qui croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface et dépend de la température suivant une relation de type Arrhenius : $b = b_0 \exp^{-(AT)}$.

Pour de faibles concentrations à l'équilibre, l'équation (III.10) s'écrit : $q = q_m b C_{\text{eq}}$ ce qui correspond à une isotherme linéaire. Pour des concentrations importantes à l'équilibre, $C_{\text{eq}} \gg \frac{1}{b}$ et ainsi $q_{\text{eq}} \rightarrow q_m$.

Il existe deux façons de déterminer les paramètres b et q_m de l'équation de Langmuir en linéarisant l'équation (III.10) :

$$\frac{1}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_{\text{eq}}} \quad (III.11) \text{ (Stumm et Morgan, 1996)}$$

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_m} \quad (III.12) \text{ (Weber, 1972)}$$

L'autre façon de déterminer les paramètres b et q_m est d'utiliser un programme informatique de régression non linéaire. Kinniburgh (1986) a montré que cela permettait de réduire le biais statistique introduit par la régression linéaire lorsque les points expérimentaux n'étaient pas distribués de manière homogène.

III.3.1.2 Le modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, il s'agit d'un modèle empirique. Sa forme est la suivante :

$$q_{\text{éq}} = K_f C_{\text{éq}}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.13})$$

K_f est une constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant, n est une constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface. Plus n est petit, plus l'affinité de l'adsorbat pour le support est grande. A partir d'une série de points expérimentaux ($C_{\text{éq}}, q_{\text{éq}}$), les constantes K_f et n sont déterminées par linéarisation de l'équation (III.13) :

$$\text{Log } q_{\text{éq}} = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_{\text{éq}} \quad (\text{III.14})$$

Le tracé de la courbe $\text{log } q_{\text{éq}} = f(\text{log } C_{\text{éq}})$ permet alors de calculer K_f (ordonnée à l'origine) et n (pente). On peut également utiliser un programme de régression non linéaire pour déterminer K_f et n .

III.3.1.3 Remarques

Le modèle de Langmuir est construit à partir d'hypothèses formulées sur la réaction d'adsorption. Si le modèle décrit correctement les points expérimentaux, cela ne signifie pas pour autant que les hypothèses du modèle sont satisfaites.

L'intérêt de ces modèles est de prévoir par exemple la quantité d'adsorbant à introduire dans un réacteur pour atteindre la concentration finale souhaitée en connaissant le volume et la concentration de la solution à traiter. On peut également utiliser les coefficients de ces

modèles pour comparer l'efficacité de différents adsorbants et pour la modélisation des cinétiques de transfert.

III.3.2 Détermination de la capacité de fixation du métal à partir des résultats expérimentaux

Par analogie arbitraire avec les modèles d'adsorption, la capacité de fixation a été calculée en évaluant la quantité de métal retenue à l'équilibre rapportée à la quantité de polymère dans le rétentat. Cette capacité de fixation est alors tracée en fonction de la concentration résiduelle dans le perméat pour obtenir l'isotherme de fixation.

La Figure III.34 représente l'isotherme de fixation du mercure avec le chitosane et les modélisations selon les équations de Langmuir et Freundlich.

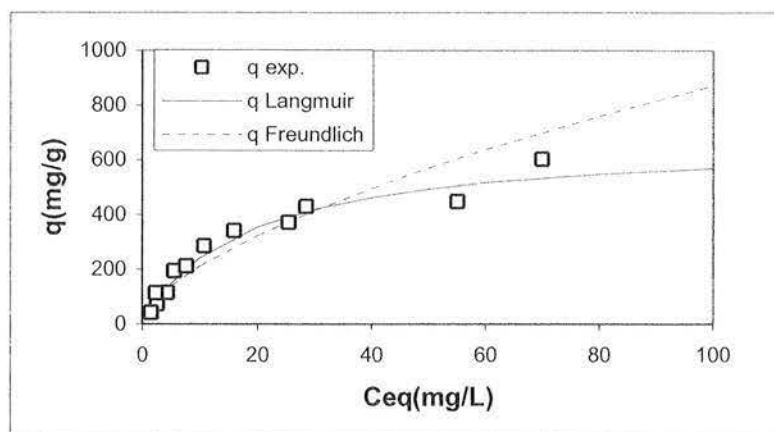


Figure III.34 Isotherme de fixation du mercure avec le chitosane

La capacité maximale de fixation est de 602 mg Hg/g chitosane (à pH 5,5).

L'isotherme de fixation du mercure avec la PEI et les modélisations selon les deux équations est représentée sur la Figure III.35

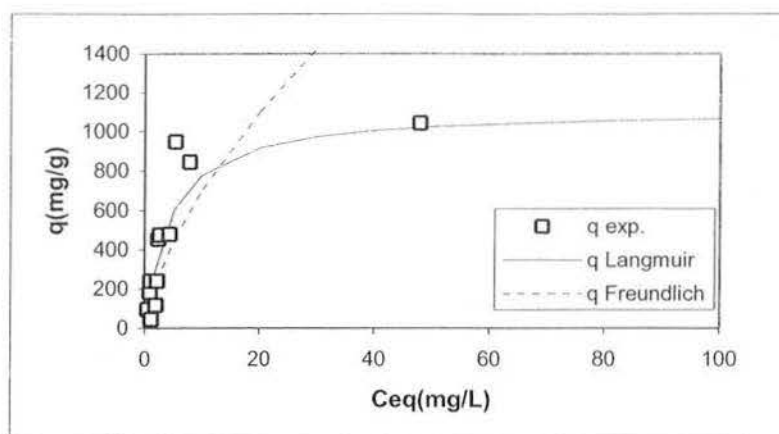


Figure III.35 Isotherme de fixation du mercure avec la PEI

Dans le cas de la PEI, la capacité de fixation maximale atteint 1043 mg Hg/g PEI à pH 6.

Si l'on compare ces capacités de fixation sur la base de ratios molaires il apparaît que la capacité de fixation maximale du mercure sur le chitosane (602 mg Hg/g) atteint une valeur de 0,5 mmol Hg/mmol N ou 0,58 mmol Hg/mmol NH_2 . Dans le cas de la PEI la capacité de fixation (1043 mg Hg/g) n'excède pas 0,22 mmol Hg/mmol N. Il apparaît clairement sur ces ratios molaires que le chitosane permet une meilleure utilisation des groupes aminés que la PEI dans le procédé de couplage complexation-ultrafiltration. Il est toutefois difficile de poursuivre la discussion de ces ratios molaires dans la mesure où la PEI porte à la fois des fonctions amine primaire, secondaire et tertiaire. Aucune méthode ne nous a permis de discriminer les fonctions amine intervenant dans le procédé de fixation. Le plus faible ratio molaire de la PEI peut être lié à l'inactivité de certaines des fonctions aminées (secondaire ou tertiaire). Il convient toutefois de noter comme on l'a vu plus haut qu'à pH proche de la neutralité la fixation du mercure s'effectue essentiellement par chélation du mercure sur les fonctions aminées libres de la PEI. Kobayashi et coll. (1987) ont montré que 30% des fonctions aminées restent libre indépendamment des conditions de pH (et de sa valeur vis-à-vis du pK_a supérieur à 7-8). Cela permet d'expliquer qu'une fraction non négligeable des fonctions aminées de la PEI reste sous forme protonée même à pH 6, et que cette fonction reste inactive vis-à-vis du complexe HgCl_2 (elle ne deviendra active qu'en présence de fortes concentrations d'ions chlorure par changement de mécanisme d'interaction).

Le Tableau III.2 donne les coefficients de régression pour chacun des modèles, ainsi que les constantes des modèles.

Tableau III.2. Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

	q_m	b	R^2_{Lang}	k_f	n_f	R^2_{freund}
CHT-Hg	666	0,05	0,94	52	1,63	0,9
PEI-Hg	1110	0,27	0,98	159	1,55	0,62

Les valeurs de q_m sont relativement proches (à moins de 10%) de celles des valeurs obtenues expérimentalement (602 et 1043 mg Hg/g, respectivement).

Le modèle de Langmuir est mieux adapté aux résultats expérimentaux que le modèle de Freundlich. Denizli et coll. (2003) ont effectué une étude sur l'adsorption du mercure avec des billes de poly(2-hydroxyéthylméthacrylate) modifiées par la PEI. La modification chimique du polymère entraîne une modification de sa structure, et permet ainsi d'améliorer l'adsorption du mercure à 335 mg/g (pH 6). Navarro et coll. (1996) ont trouvé que l'adsorption du mercure par la cellulose, modifiée avec la PEI, peut atteindre 288 mg/g (pH 7).

La fixation du mercure par adsorption sur chitosane a été citée par de nombreux auteurs (Masri et coll., 1974 ; Peniche-Covas et coll., 1992 ; Cardenas et coll., 2001 ; Jeon et coll., 2003 ; Merrifield et coll., 2004). Les capacités maximales de fixation diffèrent significativement entre toutes ces études. Elles sont influencées par le pH, mais aussi par des caractéristiques propres au matériau adsorbant : type de conditionnement, taille des particules adsorbantes, modifications chimiques du support. La taille des particules est un paramètre prépondérant car il contrôle la surface d'échange et plus particulièrement les cinétiques de fixation.

La modification chimique du chitosane a été également étudiée pour augmenter la capacité d'adsorption vis-à-vis des métaux. Varma et coll. (2004) ont rapporté une liste de différents types de chitosane modifié utilisés pour l'adsorption de métaux. Parmi ces chitosanes modifiés, ceux portant des fonctions sulfurées donnent des résultats intéressants pour le mercure : 100 mg d'adsorbant modifié permettent d'assurer la fixation totale du mercure d'une solution à 100 mg/L, à pH 7.

III.4 Détermination des constantes de complexation

L'ultrafiltration peut être un moyen pour déterminer les constantes d'équilibre des complexes formés entre les ions métalliques et les macromolécules (Sciars, 1993 ; Rumeau et coll., 1992).

III.4.1 Modèle de Rumeau

Nous reprenons l'approche présentée par Rumeau et coll. (1992). Dans une solution contenant le métal et le polymère, le rapport des concentrations totales en métal et du polymère est :

$$X = \frac{[M_T]}{[L_T]} \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient de passage du métal à travers la membrane est donné par l'équation (III.16) :

$$Y = \frac{[M_p]}{[M_T]} \quad (\text{III.16})$$

La constante de formation apparente est déterminée par l'équation (III.17) :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (\text{III.17})$$

avec $[ML_n]$: concentration de métal complexé (mg/L)

$[M]$: concentration de métal libre (mg/L)

$[L]$: concentration de polymère libre (mg/L)

Les concentrations en métal et en polymère sont données par les équations (III.18) et (III.19) :

$$[M_T] = [M_p] + [ML_n] = [M] + [ML_n] \quad (\text{III.18})$$

$$[L_T] = [L] + n [ML_n] \quad (\text{III.19})$$

Finalement :

$$\beta_n = \frac{(1-Y)}{Y[L]^n [1-nX(1-Y)]^n} \quad (\text{III.20})$$

La rétention du métal est exprimée par l'équation (21) :

$$R = 1 - \frac{[M_p]}{[M_T]} = 1 - Y \quad (\text{III.21})$$

et

$$\beta_n = \frac{R}{(1-R)[L]^n (1-nXR)^n} \quad (\text{III.22})$$

L'expression qui permet le calcul des constantes de formation des complexes est fonction de la rétention du métal, de la concentration en métal et en polymère. Cette expression s'écrit :

$$\frac{1}{\beta_n} = \frac{1}{R} \left[(1-R)(L)^n \left(1 - n \left(\frac{M}{L} \right) R \right)^n \right] \quad (\text{III.23})$$

avec β_n : constante de formation des complexes

R : la rétention du métal

L : concentration du polymère (mole/L)

M : concentration du métal (mole/L)

n : rapport stœchiométrique du métal et du polymère

III.4.2 Application aux données expérimentales

A partir de l'équation (III.23) la valeur des constantes de complexation du mercure par le chitosane et la PEI a été déterminée. Différents ratios stœchiométriques ont été testés, celui permettant le meilleur ajustement des points expérimentaux a été obtenu avec la valeur $n = 1$. Les Figures III.36 et 37 représentent l'évolution de $\log \beta$ en fonction du pH pour un rapport stœchiométrique n de 1.

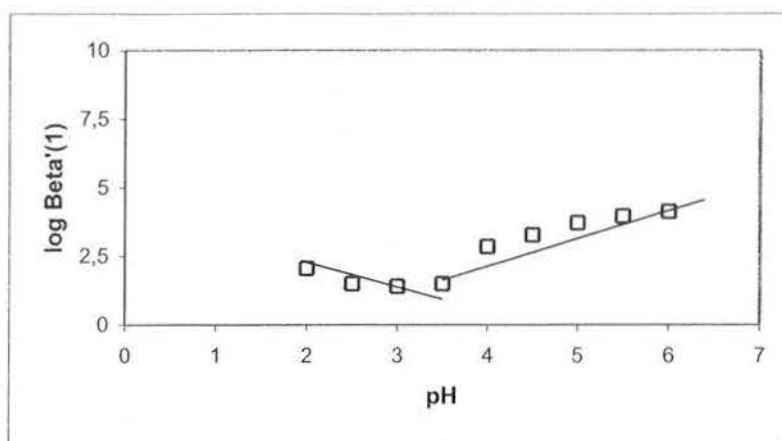


Figure III.36. Log β en fonction du pH (chitosane-mercure)

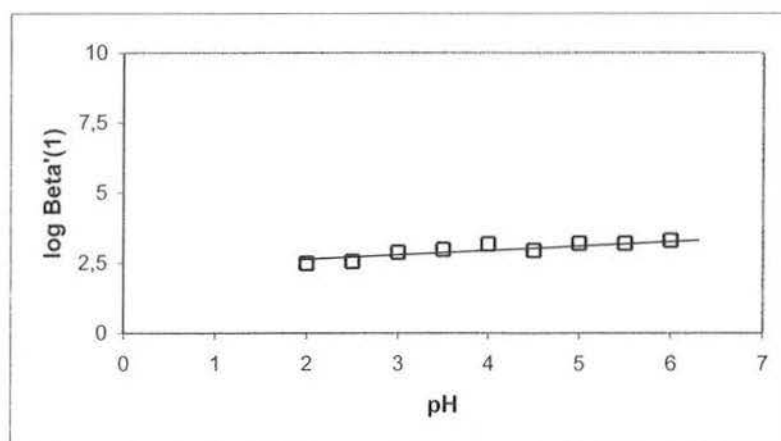


Figure III.37. Log β en fonction du pH (PEI-mercure)

Pour les complexes chitosane-mercure, avec un rapport stœchiométrique n égal à 1, la courbe de log β en fonction du pH peut être linéarisée ($3,5 < \text{pH} < 6$). Une valeur moyenne de log β égal à 3,7 est obtenue. La constante de formation pour des complexes PEI-mercure est déterminée également. Une valeur moyenne de log β égal à 3,2 est calculée.

La formule de Rumeau, pour différentes concentrations en mercure et en chitosane, a été appliquée. Le Tableau III.3 reprend les valeurs des constantes de complexation pour les différents essais réalisés avec le chitosane.

Tableau III.3. Constante de complexation mercure-chitosane pour différentes concentrations en mercure et en chitosane (pH 5,5)

[Hg](mg/L)	[CHT](mg/L)	log β
10	50	3,69
25	50	3,76
50	50	3,59
100	50	3,46
10	100	3,7
25	100	3,85
50	100	3,7
100	100	3,33
10	200	3,68
25	200	3,95
50	200	3,75
100	200	3,55

La valeur moyenne de log β est égale à 3,7. Ceci confirme le résultat obtenu précédemment.

La même procédure a été appliquée pour la détermination de la constante de complexation à partir des résultats enregistrés avec la PEI. Le Tableau III.4 reprend les valeurs de la constante de complexation pour les essais avec la PEI.

Tableau III.4. Constante de complexation mercure-PEI pour différentes concentrations en mercure et en PEI (pH = 6)

[Hg](mg/L)	[PEI](mg/L)	log β
10	50	3,95
25	50	3,97
50	50	3,76
100	50	3,08
10	100	3,93
25	100	4,03
50	100	3,95
100	100	3,99
10	200	3,24
25	200	3,4
50	200	3,71
100	200	3,73

La valeur moyenne de log β obtenu est 3,7. Cette valeur est légèrement plus grande que celle obtenue précédemment (3,2).

A partir de cette exploitation des résultats expérimentaux, le couplage complexation-ultrafiltration est une méthode relativement simple pour déterminer la constante de complexation métal-polymère.

III.5 Conclusion

Sans complexation préalable, l'ultrafiltration de solutions contenant des ions mercure est inefficace. L'ajout d'un macro ligand (chitosane, PEI) permet de retenir le mercure dans le rétentat avec des rendements pouvant atteindre plus de 90%. L'efficacité de la rétention est contrôlée principalement par le pH et par le ratio métal-macro ligand. Outre l'efficacité de la rétention, il convient de prendre en compte le flux de perméat pour l'optimisation du système. En effet augmenter l'excès de ligand (donc la viscosité de solution) conduit à une diminution drastique du flux de perméat. Un autre paramètre important est représenté par la concentration en ions chlorure, qui agissent comme compétiteur vis-à-vis du mercure dans le cas du

chitosane la formation de complexes chloro-anioniques limite la fixation du mercure sur les sites aminés (essentiellement non protonés). Pour la PEI l'effet des chlorures est moins marqué. A pH proche de la neutralité certains sites aminés de la PEI restent protonés et sont susceptibles de piéger les complexes chloro-anioniques du mercure par attraction électrostatique. Le faible effet du pH sur la PEI (par comparaison avec le chitosane) peut s'expliquer par la présence de sites aminés non protonés (près de 30%) à pH acide. Les résultats obtenus par cette méthode de couplage complexation-ultrafiltration ont été utilisés pour évaluer les constantes de complexation des macro ligands vis-à-vis du mercure.

CHAPITRE 4

**APPLICATION DU COUPLAGE COMPLEXATION-
ULTRAFILTRATION A LA RECUPERATION
SELECTIVE D'IONS METALLIQUES PAR LE
CHITOSANE ET LA PEI**

CHAPITRE 4

APPLICATION DU COUPLAGE COMPLEXATION – ULTRAFILTRATION A LA RECUPERATION SELECTIVE D'IONS METALLIQUES PAR LE CHITOSANE ET LA PEI

La récupération sélective d'ions métalliques par le couplage complexation-ultrafiltration, dans des mélanges binaires Hg^{2+} /cation divalent, sera étudiée dans ce chapitre. Les mélanges testés sont : Hg – Zn, Hg – Pb, Hg – Ni, Hg – Cu. Le chitosane et la polyéthylèneimine sont les deux complexants mis en œuvre.

IV.1 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

Des expériences d'ultrafiltration de solutions mixtes contenant 25 mg/L de mercure, 25 mg/L de zinc et 200 mg/L de polymère ont été effectuées. Tous les essais ont été réalisés à l'aide des membranes M 100 avec une pression de 2 bars. Le pH des solutions varie de 2 à 6.

La Figure IV.1 représente l'évolution de la rétention du mercure et du zinc par le chitosane en fonction du pH.

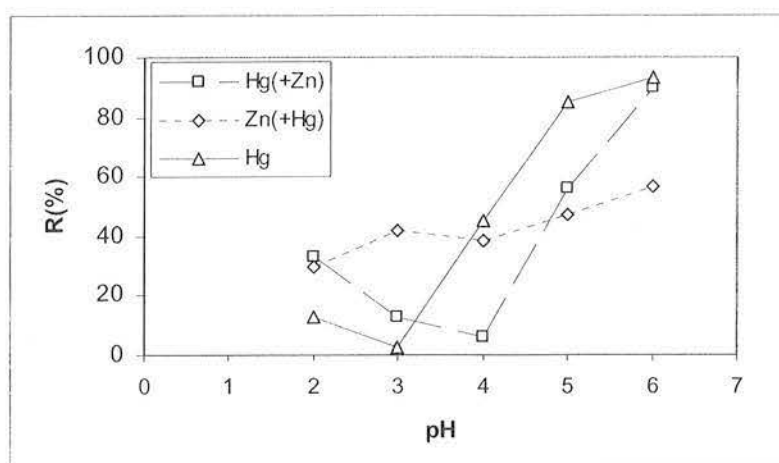


Figure IV.1. Taux de rétention du mercure et du zinc par le chitosane
([Hg] = [Zn] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

La présence de zinc ne modifie pas l'allure de la courbe de rétention du mercure qui est comparable à celle du mercure seul. La rétention du zinc varie de 30 à 60% sur la plage de pH étudiée. Ces résultats sont conformes à ceux décrits par Taha et coll. (1996). En présence de zinc, la rétention du mercure à pH 5 atteint seulement 56%, contre 85% en absence de cet élément. A pH < 5, la présence du zinc diminue la rétention du mercure. A pH 6, la présence de zinc ne modifie pas l'efficacité du procédé vis-à-vis du mercure. Ces résultats confirment ceux obtenus par Rhazi et coll. (2002) sur l'étude de la sélectivité du chitosane pour l'adsorption et la complexation des métaux : le chitosane a une plus forte affinité pour le mercure que pour le zinc ; ce qui explique la meilleure rétention du mercure dans les solutions binaires.

La Figure IV.2 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH.

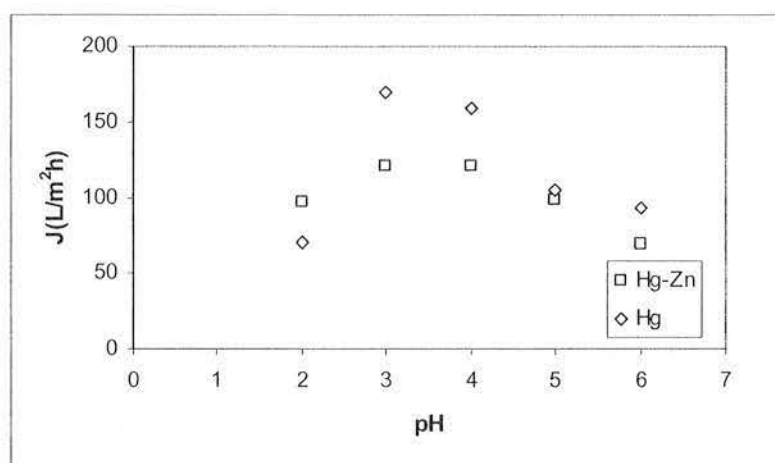


Figure IV.2. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[Hg] = [Zn] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

La variation du flux de perméat est moins marquée en présence de zinc. Un fort taux de rétention (pH 6) conduit à une diminution du flux de perméat, vraisemblablement liée à l'effet du colmatage. Au contraire à pH 2, la légère diminution du flux de perméat est liée à l'obstruction des pores comme cela a été décrit à la section II.4.3.

La séparation sélective est observée à pH 3 et 6. A pH 3, le zinc est plus retenu par la membrane (40%) que le mercure (10%) mais la tendance s'inverse pour pH 6, le mercure est plus retenu (90%) que le zinc (60%).

La Figure IV.3 représente l'évolution de la rétention du mercure et du zinc par la PEI en fonction du pH.

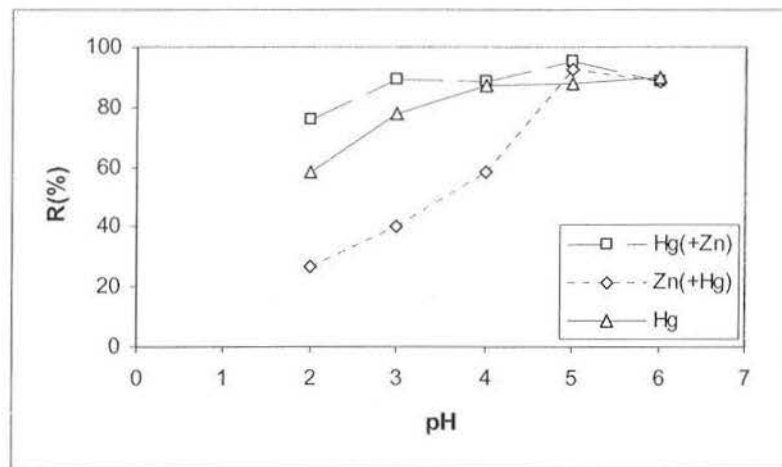


Figure IV.3. Taux de rétention du mercure et du zinc par la PEI
 ($[Hg] = [Zn] = 25 \text{ mg/L}$, $[PEI] = 200 \text{ mg/L}$, M 100, p 2 bars)

En présence de zinc, la rétention du mercure reste élevée. Elle varie de 75 à 95%. La meilleure rétention du mercure est obtenue à pH 5. La présence de zinc n'a pas d'effet significatif sur la rétention du mercure qui reste plus élevée que celle du zinc. Le zinc est mieux retenu avec la PEI comme ligand, la rétention de cet élément augmente avec le pH. Elle est seulement de 27% à pH 2 et de 90% pour $5 < \text{pH} < 6$. Il convient de remarquer que le zinc a un effet synergique sur la rétention du mercure (supérieure à celle du mercure seul en solution). Aucune interprétation n'a été apportée à ce phénomène.

La Figure IV.4 représente le flux de perméat en fonction du pH.

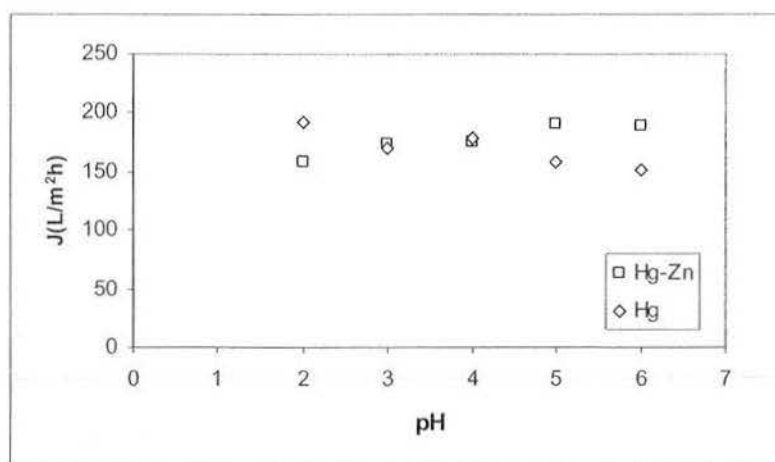


Figure IV.4. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[Hg] = [Zn] = 25 \text{ mg/L}$, $[PEI] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p 2 \text{ bars}$)

Le flux varie de 150 à 200 $\text{L/m}^2\text{h}$. Les flux obtenus sont comparables à ceux observés avec les solutions PEI-mercure. Ces flux sont supérieurs à ceux obtenus lors de l'ultrafiltration de solutions chitosane-mercure-zinc.

La sélectivité de séparation du mercure et du zinc est exprimée par le facteur de séparation S dont la formule s'écrit (Juang et coll., 2003) :

$$S = \frac{[Hg]_{\text{rétentat}} / [Hg]_{\text{perméat}}}{[Zn]_{\text{rétentat}} / [Zn]_{\text{perméat}}} \quad (\text{IV.1})$$

Les valeurs du facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, avec le chitosane ou la PEI, sont rassemblées dans le Tableau IV.1.

Il convient de noter que la séparation effective des 2 métaux peut résulter de coefficients de sélectivité élevés ou faibles. Dans le cas où le coefficient de sélectivité est élevé, le mercure est essentiellement accumulé dans le rétentat, alors que le métal compétiteur (ici le zinc) faiblement retenu, est transféré dans le perméat. Au contraire, une faible valeur du coefficient de sélectivité correspond à une accumulation du métal compétiteur dans le rétentat et à une fuite du mercure dans le perméat. Ces deux cas contribuent à une séparation sélective des deux composés métalliques. Dans l'analyse des résultats il conviendra donc de prendre en compte ces deux approches.

Tableau IV.1. Facteur de séparation S pour Hg^{2+}/Zn^{2+} avec le chitosane ou la PEI

pH	S (Chit)	S (PEI)
2	1,1	4,4
3	0,5	8,9
4	0,5	5,3
5	1,2	1,3
6	5,2	1

Il est également important d'intégrer dans le choix des conditions opératoires le paramètre de flux de perméat pour optimiser le procédé de séparation. Le Tableau IV.1 met en évidence les pH optimums permettant d'assurer la séparation du zinc et du mercure. Dans le cas du chitosane ces conditions optimales de séparation sont obtenues à pH 6, alors que pour la PEI un pH inférieur ou égal à 4 est nécessaire. La Figure IV.2 a montré qu'à pH 6 (pour le chitosane) le flux de perméat est significativement réduit ($50 \text{ L/m}^2\text{h}$). Diminuer le pH pour améliorer le flux de perméat se révèle très pénalisant en terme de sélectivité. Il convient donc de fixer le pH à 6 pour optimiser le procédé. Le comportement est totalement différent dans le cas de la PEI : la Figure IV.4 montre que le flux de perméat reste approximativement constant entre pH 2 et pH 5. Le Tableau IV.1 permet donc de sélectionner un pH optimum compris entre 2 et 4.

Avec le chitosane, la séparation sélective du mercure et du zinc est favorable à pH 6. Pour la PEI la séparation sélective est observée à pH 2, 3 et 4.

A partir des résultats présentés dans le Tableau IV.1, la séparation du mercure et du zinc avec la PEI est favorisée en milieu acide ($\text{pH} \leq 4$). A pH 6, l'utilisation du chitosane paraît plus pertinente pour une bonne séparation des métaux.

IV.2 Séparation d'ions Hg^{2+}/Pb^{2+}

La procédure précédente est mise en œuvre pour l'étude de la séparation Hg^{2+}/Pb^{2+} .

La Figure IV.5 représente l'évolution de la rétention du mercure et du plomb par le chitosane en fonction du pH.

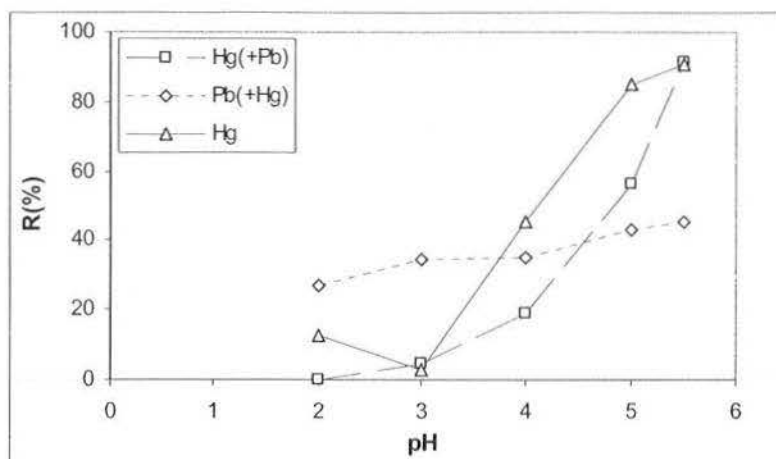


Figure IV.5. Taux de rétention du mercure et du plomb par le chitosane
 ([Hg] = [Pb] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p 2 bars)

La rétention du plomb varie de 25 à 45%. Ces résultats sont en adéquation avec ceux cités par Taha et coll. (1996). La présence de plomb ou de zinc, a la même influence sur la rétention du mercure.

En milieu acide ($\text{pH} < 4$), la rétention du mercure reste faible. Elle atteint seulement 56% à pH 5, nettement plus faible qu'en absence de plomb (85%).

La Figure IV.6 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du pH qui suit les mêmes tendances que pour le couple Hg/Zn. Le flux de perméat est optimum sur la plage 3-4 ($130 \text{ L/m}^2\text{h}$).

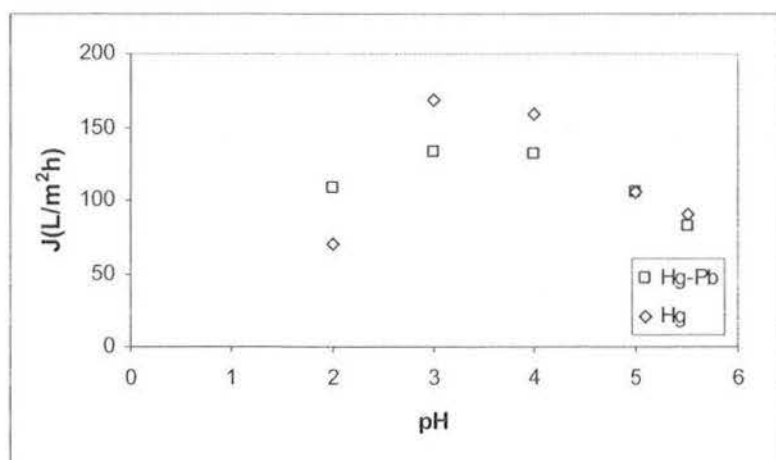


Figure IV.6. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ([Hg] = [Pb] = 25 mg/L,
 [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

La variation du flux de perméat est moins marquée en présence de plomb. Un fort taux de rétention (pH 6) conduit à une diminution du flux de perméat, vraisemblablement lié à l'effet du colmatage.

L'évolution de la rétention du mercure et du plomb par la PEI en fonction du pH est présentée sur la Figure IV.7.

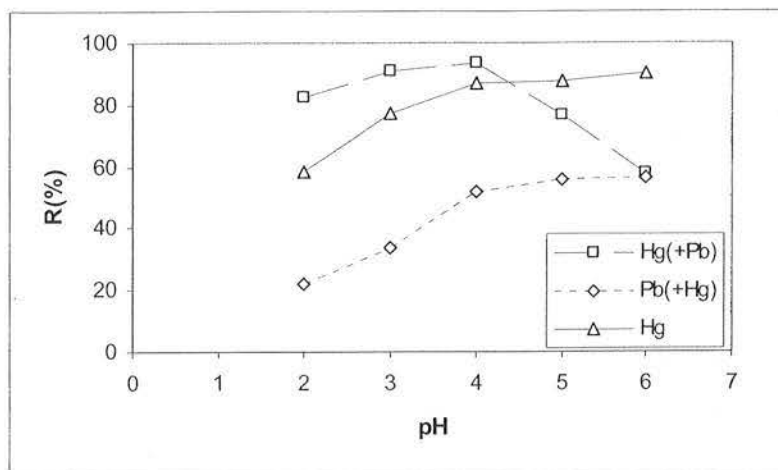


Figure IV.7. Taux de rétention du mercure et du plomb par la PEI
 ([Hg] = [Pb] = 25mg/L, [PEI] = 200mg/L, M 100, p = 2 bars)

Contrairement au cas du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, pour lequel un effet synergique était observé sur la totalité du spectre de pH, ici la présence de plomb favorise la rétention du mercure seulement à pH inférieur à 4. Au-delà une forte diminution du taux de rétention du mercure est notée alors que la rétention du plomb continue de croître. Cette tendance contraste avec l'évolution observée avec la solution ne contenant pas de plomb. La rétention du plomb est améliorée quand le pH augmente. De 20%, à pH 2, elle atteint 57% à pH 6. A pH élevé, pH 5 et 6, la présence du plomb diminue la rétention du mercure de manière appréciable.

Ces résultats d'expériences sont conformes à ceux obtenus par Gohdes et coll. (2001). La séparation sélective se fait en utilisant une PEI-éthyl thiol (PEI-ET). Ce polymère a plus d'affinité vis-à-vis du mercure. La récupération sélective du mercure et du plomb se fait pour $2 < \text{pH} < 5$. A pH 6, la rétention des deux métaux est approximativement équivalente.

La Figure IV.8 représente le flux de perméat en fonction du pH.

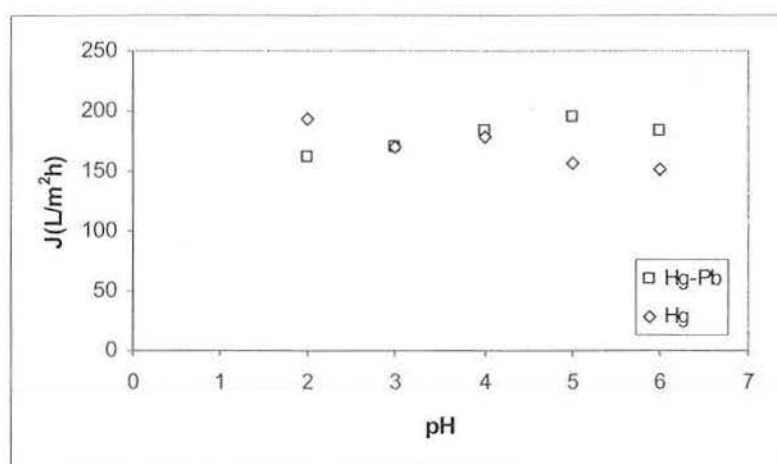


Figure IV.8. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[Hg] = [Pb] = 25\text{mg/L}$, $[PEI] = 200\text{ mg/L}$, $M\ 100$, $p = 2\text{ bars}$)

Dans le cas des solutions chitosane-mercure, le flux diminue en fonction du pH, contrairement au phénomène observé dans le cas des solutions PEI-mercure-plomb où le flux reste approximativement constant (entre $150\text{-}200\text{ L/m}^2\text{h}$). Ces flux sont plus élevés que ceux obtenus lors de l'ultrafiltration de solutions chitosane-mercure-plomb.

Les valeurs du facteur de séparation S pour Hg^{2+}/Pb^{2+} par le chitosane et la PEI sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Facteur de séparation S pour Hg^{2+}/Pb^{2+} par le chitosane

pH	S (CHIT)	S (PEI)
2	0,6	6,9
3	0,5	11,3
4	0,7	11,3
5	1,3	1,6
5,5	8,3	-

Les conditions opératoires de séparation Hg^{2+}/Pb^{2+} sont comparables à celles déterminées pour le couple Hg^{2+}/Zn^{2+} . Dans le cas du chitosane le coefficient de sélectivité optimum est obtenu à pH 5,5, malgré une diminution significative du flux de perméat à pH supérieur à 5. Le flux de perméat est indépendant du pH dans le cas de la PEI, l'optimisation du procédé

prendra donc seulement en compte le coefficient de sélectivité : à pH 3 et 4 il dépasse 11. Le mercure se concentre dans le rétentat alors que le plomb est transféré dans le perméat.

IV.3 Séparation d'ions $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$

La procédure précédente est appliquée à présent à l'étude de la séparation $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$. La Figure IV.9 montre l'évolution de la rétention du mercure et du nickel par le chitosane en fonction du pH.

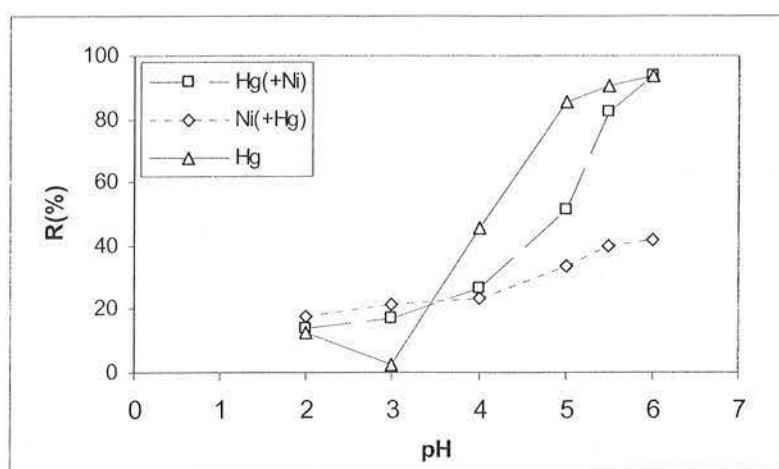


Figure IV.9. Taux de rétention du mercure et du nickel par le chitosane
 ($[\text{Hg}] = [\text{Ni}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{CHT}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Quelle que soit la valeur du pH la rétention du nickel dans le mélange n'excède pas 40%. La courbe de rétention du mercure en mélange binaire est très proche de celle du mercure en solution simple. Le taux de rétention dépasse 90% à pH 5,5. Une forte augmentation du taux de rétention est observée à pH supérieur ou égal à 5,5. La présence de nickel influe peu sur la complexation du mercure ; et donc sur la rétention de ce métal. Ce résultat est conforme à l'échelle de sélectivité définie par Rhazi et coll. (2002). Le nickel ne joue pas vraiment un rôle de compétiteur vis-à-vis du mercure dans le cas du chitosane.

L'évolution du flux de perméat en fonction du pH est rapportée sur la Figure IV.10.

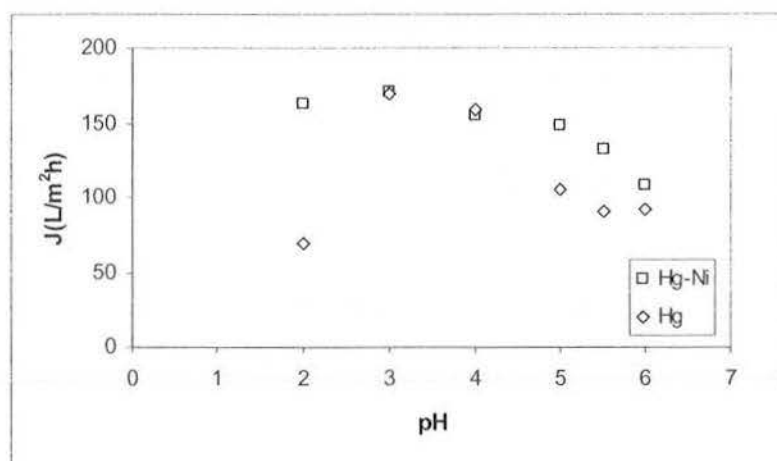


Figure IV.10. Evolution du flux de perméat en fonction du pH
 ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Le flux de perméat est faiblement affecté par la présence de nickel à la remarquable exception de pH 2 pour lequel la présence du métal compétiteur contribue à augmenter le flux de perméat. Aucune explication n'est proposée.

La présence du nickel augmente le flux à pH 2. Il est de 163 L/m²h contre 70 L/m²h en absence de nickel. Le flux diminue en fonction du pH, comme dans le cas des solutions sans nickel. Ainsi flux diminue jusqu'à 100 L/m²h à pH 6.

La Figure IV.11 montre l'évolution de la rétention du mercure et du nickel par la PEI en fonction du pH.

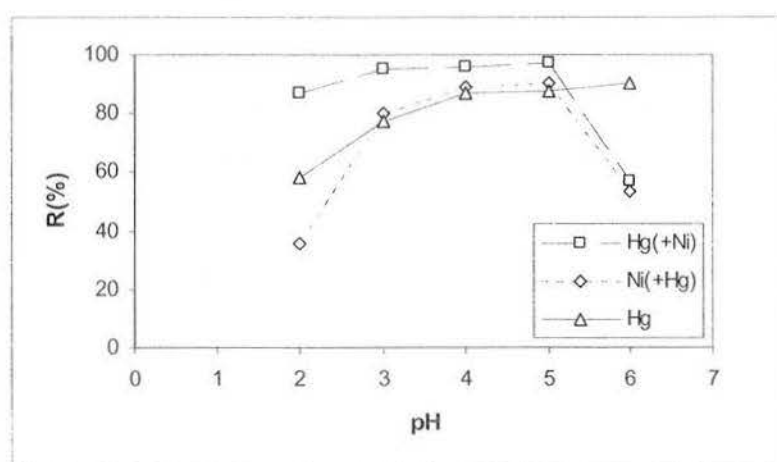


Figure IV.11. Taux de rétention du mercure et du nickel par la PEI en fonction du pH
 ([Hg] = [Ni] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

L'effet synergique apporté par le métal compétiteur est également enregistré pour le couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$. Il reste toutefois relativement faible aux valeurs optimales du pH entre 3 et 5. A pH 6 on peut noter une forte compétition du nickel qui contribue à diminuer de près de 40% le taux de rétention du mercure. Ce résultat est analogue à celui obtenu en présence de plomb. Mais il contraste nettement avec les résultats obtenus dans le cas du chitosane.

Au contraire à pH acide (pH 2) la présence de nickel améliore la rétention du mercure : elle atteint 86% contre 56% en absence de nickel. La rétention pour les deux métaux augmente en fonction du pH. La rétention maximale du mercure est obtenue à pH 5 (97%). Le même comportement (PEI modifiée) est cité par Gohdes et coll. (2001) : ils observent une bonne sélectivité à pH 2.

La Figure IV.12 montre l'évolution du flux de perméat en fonction du pH.

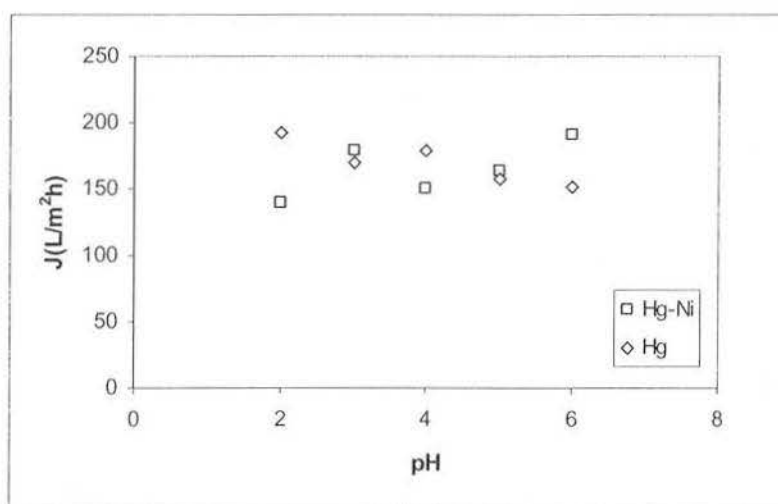


Figure IV.12. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Ni}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, M 100, p 2 bars)

Le flux de perméat reste peu affecté par le pH en présence de nickel, ce résultat est conforme à celui obtenu avec les solutions de mercure. Le flux de perméat varie autour de 150 à 200 $\text{L/m}^2\text{h}$.

La Figure IV.11 montre qu'à pH acide avec la PEI la rétention du mercure atteint 90% alors que celle du nickel n'excède pas 35%. C'est vraisemblablement en milieu acide que la séparation $\text{Hg}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ sera la plus effective.

Les valeurs du facteur de séparation S pour Hg^{2+}/Ni^{2+} par le chitosane ou la PEI sont rassemblées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Facteur de séparation pour Hg^{2+}/Ni^{2+} par le chitosane ou la PEI

pH	S (CHIT)	S (PEI)
2	0,9	6,6
3	0,9	4,7
4	1,1	3,2
5	1,5	3,8
5,5	4,5	-
6	12,1	1,1

A pH 5,5 et 6, la séparation sélective, avec le chitosane, du mercure et du nickel est envisageable (facteur de séparation compris entre 4,5 et 12). A pH 6, la rétention du mercure dépasse 90% et celle du nickel atteint 40%. La séparation Hg^{2+}/Ni^{2+} est plus efficace avec la PEI en milieu acide. A pH proche de la neutralité, la tendance s'inverse et le chitosane paraît ensuite plus approprié que la PEI.

IV.4 Séparation d'ions Hg^{2+}/Cu^{2+}

IV.4.1 Influence du pH

La même procédure expérimentale que précédemment a été adoptée pour réaliser des essais d'ultrafiltration des solutions binaires Hg-Cu.

La Figure IV.13 montre l'évolution de la rétention du mercure et du cuivre par le chitosane en fonction du pH.

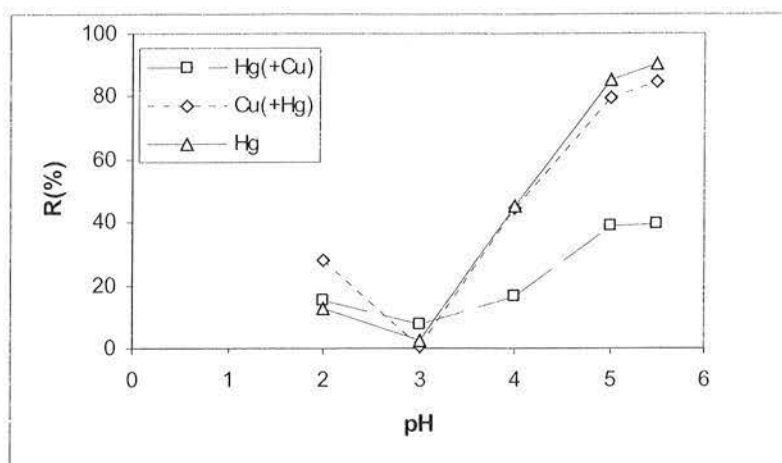
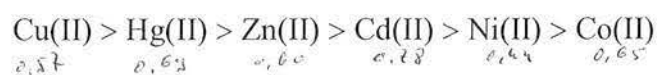
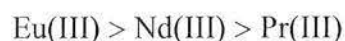


Figure IV.13. Taux de rétention du mercure et du cuivre par le chitosane
 ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Contrairement aux résultats enregistrés pour les solutions binaires précédentes, le chitosane affiche une plus forte affinité pour le cuivre que pour le mercure. Les deux métaux présentent des profils de rétention comparables avec un taux de rétention minimum à pH 3 qui augmente progressivement à partir de pH 4. La rétention maximale est atteinte à pH 5,5 avec un taux de rétention de 40% pour le mercure et jusqu'à 80-85% pour le cuivre. Ces résultats sont en concordance avec ceux enregistrés par Rhazi et coll. (2002) au cours de l'étude de la complexation de différents métaux (Cu, Hg, Zn, Cd, Ni, Co) par le chitosane. Ils ont trouvé que le chitosane a une forte affinité pour le cuivre par rapport aux autres métaux étudiés. L'ordre d'affinité du chitosane vis-à-vis des métaux divalents suit la classification suivante :



L'ordre d'affinité du chitosane vis-à-vis des métaux trivalents est le suivant :



Ces ordres d'affinité sont indépendants de la forme physique du chitosane utilisé (film, poudre ou en solution). Vold et coll. (2003) ont montré que le chitosane, en solution, a une forte affinité pour le cuivre comparé au zinc, cadmium et nickel. Ils ont obtenu un coefficient de sélectivité allant de 10 à 1000.

L'évolution du flux de perméat en fonction du pH est présentée sur la Figure IV.14.

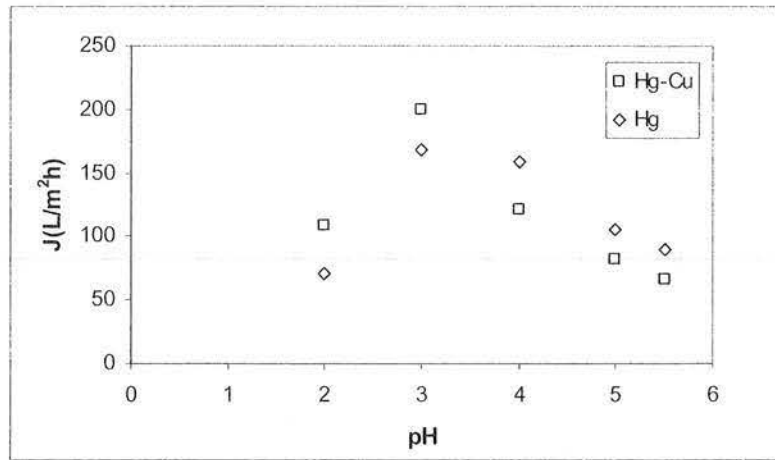


Figure IV.14. Evolution du flux de perméat en fonction du pH
 ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Le flux, de 110 L/m²h à pH 2, augmente jusqu'à 200 L/m²h à pH 3. Au delà de pH 3, le flux diminue à nouveau, il obéit alors à une tendance similaire à celle observée en absence de cuivre.

L'évolution de la rétention du mercure et du cuivre par la PEI en fonction du pH, est présentée Figure IV.15.

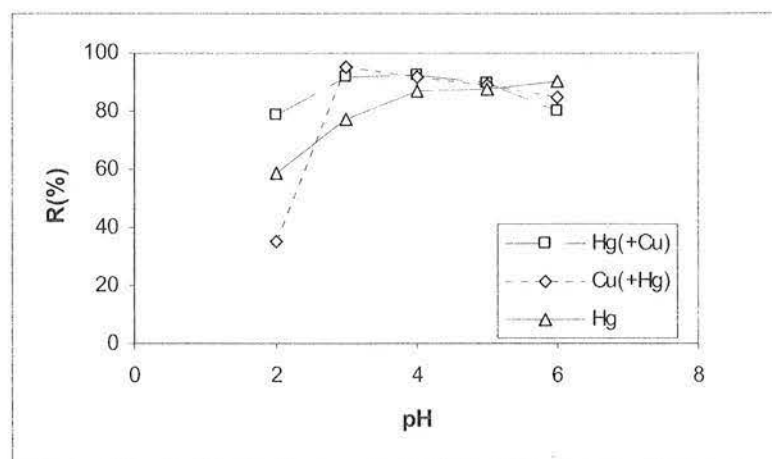


Figure IV.15. Taux de rétention du mercure et du cuivre par la PEI
 ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 2 bars)

Dans ce cas, les valeurs du taux de rétention pour les deux métaux sont comparables (en particulier pour $\text{pH} \geq 3$). Pour $3 \leq \text{pH} \leq 4$, la rétention des deux métaux est élevée ($\geq 90\%$). Le taux de rétention diminue progressivement à partir de $\text{pH} 5$. A $\text{pH} 2$, la rétention du mercure (78%) est deux fois plus élevée que celle du cuivre (35%). A $\text{pH} 4$, la rétention des métaux est significativement plus importante avec la PEI qu'avec le chitosane. Pour $\text{pH} \geq 4$, la présence de cuivre n'a pas un effet significatif sur le taux de rétention du mercure.

Une étude similaire, sur la complexation de différents métaux par la PEI-éthyl thiol (PEI-ET) a été réalisée par Gohdes et coll. (2001). Ils ont noté que le polymère a une forte affinité pour le mercure et le cuivre. L'ordre d'affinité de la PEI modifiée vis-à-vis des métaux divalents est le suivant :

$$\text{Hg} = \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$$

Une forte affinité de la PEI vis-à-vis du cuivre a été rapportée aussi par Nguyen et coll. (1981). Pour la solution mixte Cu-Ni, la rétention du cuivre atteint 82% à $\text{pH} 6$ et celle du nickel est de 63%. Pour $3 \leq \text{pH} \leq 5$, les rétentions du cuivre (80%) et du nickel (60%) sont relativement stables.

Le flux de perméat en fonction du pH est présenté sur la Figure IV.16.

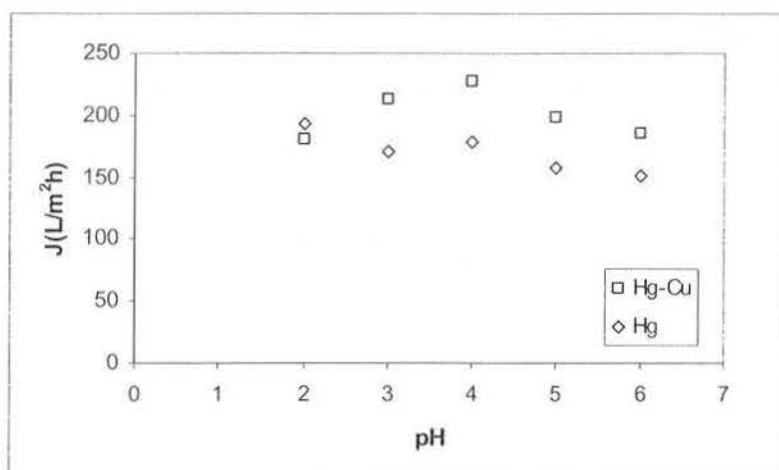


Figure IV.16. Evolution du flux de perméat en fonction du pH ($[\text{Hg}] = [\text{Cu}] = 25 \text{ mg/L}$, $[\text{PEI}] = 200 \text{ mg/L}$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Le flux est maximal à pH 4. Comme dans le cas des solutions PEI-mercure en absence de cuivre, la diminution du flux est observée au delà de pH 4. Les variations sont toutefois relativement faibles (entre 150 et 230 L/m²h). Les flux sont plus élevés que ceux obtenus lors de l'ultrafiltration de solutions chitosane-mercure-cuivre. En présence du cuivre, pour pH ≥ 3, les flux de perméat sont plus élevés.

Les valeurs du facteur de séparation S pour Hg²⁺/Cu²⁺ par le chitosane ou la PEI sont rassemblées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Facteur de séparation pour Hg²⁺/Cu²⁺ par le chitosane ou la PEI

pH	S (CHIT)	S (PEI)
2	0,8	4,1
3	1,2	0,7
4	0,5	1,2
5	0,3	1,1
5,5	0,2	-
6	-	0,8

Avec le chitosane, une bonne sélectivité est obtenue pour pH ≥ 5. La faible valeur du coefficient de sélectivité (0,2 - 0,3) indique que le cuivre, métal compétiteur, se concentre dans le rétentat alors que le mercure se retrouve majoritairement dans le perméat. Ce résultat diffère singulièrement des cas précédents. La sélectivité est inversée par rapport aux autres mélanges binaires. Avec ces conditions expérimentales, le flux de perméat, faible, varie de 60 à 75 L/m²h.

Avec la PEI, la sélectivité n'est possible qu'à pH 2. Dans ces conditions expérimentales, le mercure se concentre dans le rétentat alors que le cuivre se partage entre le rétentat et le perméat (avec toutefois un taux de rétention < 40%). Le flux de perméat (200 L/m²h) atteint le double de celui enregistré avec le chitosane.

Les résultats enregistrés au cours des différents essais sur les mélanges binaires sont résumés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5. Résultats des différents essais d'ultrafiltration des mélanges binaires en présence du chitosane ou de la PEI

		Hg/Zn	Hg/Pb	Hg/Ni	Hg/Cu
pH		6	5,5	5,5 - 6	> 5
CHT	S	5,2	8,3	4,5 - 12	0,2 – 0,3
J(L/m ² h)		75	110	110	75 - 60
pH		3	≤ 4	2	2
PEI	S	8,9	6,3 – 11,3	6,6	4,1
J(L/m ² h)		170	175	145	180

Une bonne sélectivité nécessite une valeur de pH supérieure à 5 avec le chitosane et un pH inférieur à 4, voire égal à 2 avec la PEI. Le polymère synthétique permet un flux de perméat plus élevé.

Les résultats obtenus lors des études des quatre mélanges binaires, montrent que les 3 métaux, zinc, nickel, plomb, ont un comportement similaire. Au contraire, le cuivre, et notamment avec le chitosane comme macroligand, a une influence différente sur la rétention du mercure. En effet dans les conditions opératoires sélectionnées, le cuivre ne présente pas l'effet synergique observé avec les autres métaux : la présence de cuivre diminue la rétention du mercure. Par ailleurs dans le cas des mélanges binaires impliquant du Zn, Ni, Pb la sélectivité conduit à concentrer le mercure dans le rétentat alors qu'en présence de cuivre, le mercure est transféré plus favorablement dans le perméat.

Dans le cas du mélange binaire Hg/Cu, quelques expériences complémentaires ont été réalisées : influence de la concentration du polymère et de la pression.

IV.4.2 Influence de la concentration du polymère

L'influence de la concentration du polymère ($25 \leq [] \leq 200$ mg/L) a été étudiée sur des solutions contenant 25 mg/l de mercure et 25 mg/L de cuivre. Tous les essais ont été réalisés à l'aide de membranes M 100 sous une pression de 2 bars. Le pH des solutions étudiées a été fixé à 5,5 pour les essais avec le chitosane et 6 pour la PEI. La Figure IV.17 montre

l'évolution de la rétention du mercure et du cuivre en fonction de la concentration du chitosane.

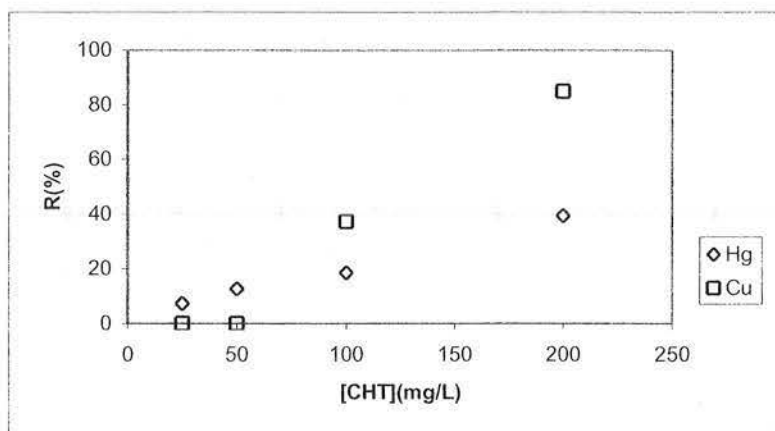


Figure IV.17. Taux de rétention du mercure et du cuivre par le chitosane

($[Hg] = [Cu] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 25, 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, $pH = 5,5$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Le taux de rétention des deux métaux diminue avec la concentration de chitosane. Pour les concentrations 100 et 200 mg/L de chitosane, la rétention du cuivre est double de celle de mercure. Dans ce cas le chitosane est plus réactif vis-à-vis du cuivre.

La Figure IV.18 montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la concentration du chitosane.

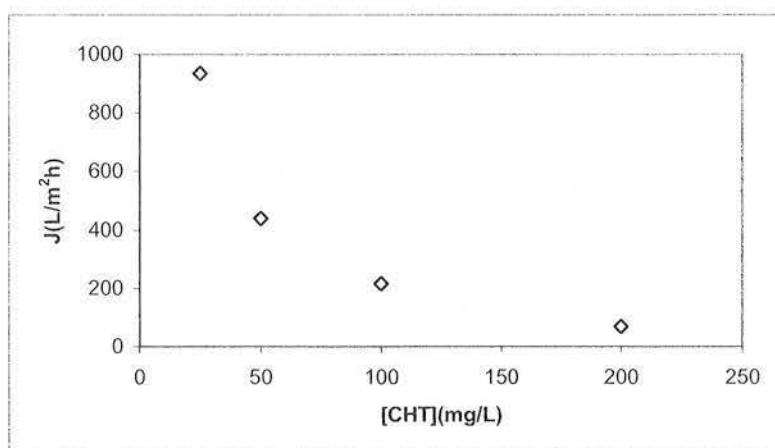


Figure IV.18. Evolution du flux de perméat

($[Hg] = [Cu] = 25 \text{ mg/L}$, $[CHT] = 25, 50, 100, 200 \text{ mg/L}$, $pH = 5,5$, $M 100$, $p = 2 \text{ bars}$)

Une forte diminution du flux de perméat, due à la différence de viscosité des solutions est observée. Ce profil de variation du flux de perméat est semblable à celui obtenu dans le cas de l'ultrafiltration de solutions de chitosane seul.

L'évolution de la rétention du mercure et du cuivre par la PEI en fonction de la concentration de la PEI est présentée sur la Figure IV.19.

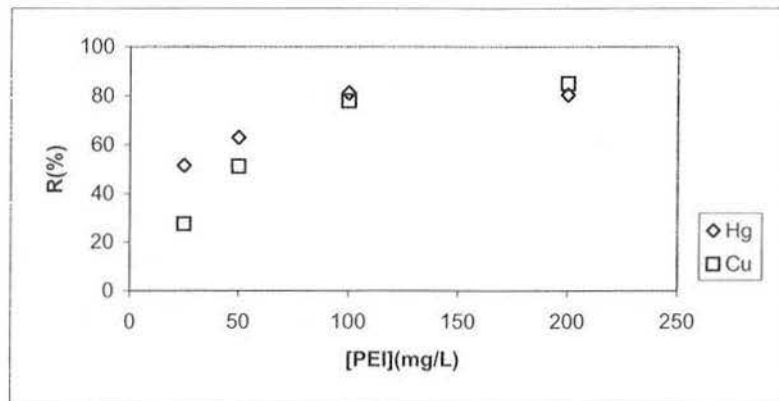


Figure IV.19. Taux de rétention du mercure et du cuivre par la PEI
 ([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 25, 50, 100, 200 mg/L, pH = 6, M 100, p 2 bars)

La rétention du cuivre est inférieure à celle du mercure pour les concentrations inférieures à 100 mg/L de PEI. Elle se stabilise, comme la rétention du mercure, autour de 80% pour une concentration en PEI supérieure ou égale à 100 mg/L. Avec les deux polymères, aux deux plus faibles concentrations, la rétention du mercure, bien que faible, est supérieure à celle du cuivre.

L'évolution du flux de perméat est présentée sur la Figure IV.20.

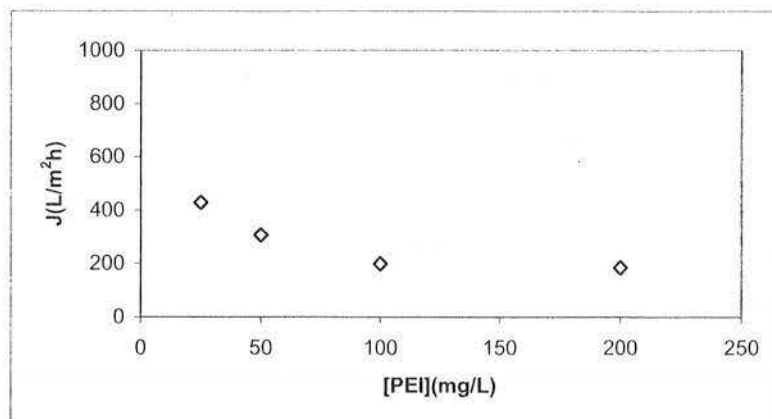


Figure IV.20. Evolution du flux de perméat

([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [PEI] = 25, 50, 100, 200 mg/L pH = 6, M 100, p = 2 bars)

Comme dans le cas du chitosane, une diminution du flux, en fonction de la concentration de la PEI, est observée. Ces résultats sont comparables à ceux observés en absence de métaux.

Les valeurs du facteur de séparation S pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI sont rassemblées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6. Facteur de séparation pour $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ par le chitosane ou la PEI en fonction des concentrations en macromolécules

[] (mg/L)	S (CHIT)	S (PEI)
25	1,3	1,8
50	1,3	1,4
100	0,9	1,2
200	0,2	0,8

La diminution de la concentration en chitosane ne favorise pas la sélectivité du procédé. Seule, une concentration de 200 mg/L permet l'obtention d'un facteur de séparation intéressant. Quelle que soit la concentration en PEI, dans les conditions opératoires décrites, la séparation sélective n'est pas envisageable.

V.4.3 Influence de la pression

L'influence de la pression ($0,5 \leq p \leq 2$ bars) a été étudiée sur des solutions contenant 25 mg/l de mercure, 25 mg/L de cuivre et 200 mg/L de polymère. Tous les essais ont été réalisés à l'aide de membranes M 100. A nouveau le pH des solutions a été fixé à 5,5 pour les essais avec le chitosane et 6 pour la PEI

La Figure IV.21 montre l'évolution de la rétention du mercure et du cuivre en fonction de la pression.

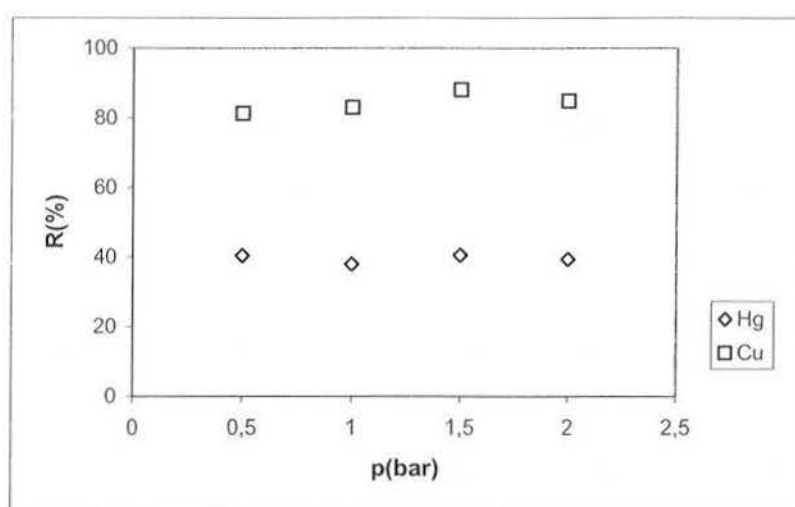


Figure IV.21. Rétention du mercure et du cuivre

([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = 200 mg/L, pH = 5,5, M 100, p = 0,5, 1, 1,5, 2 bars)

Il n'y a pas d'effet significatif de la pression, dans la plage des valeurs étudiées, sur la rétention des deux métaux.

Des expériences similaires, réalisées avec la PEI, montrent que la pression n'a pas d'effet significatif sur la rétention du mercure et du cuivre, compris entre 70 et 75 %. Le taux de rétention pour le mercure et le cuivre sont identiques, indépendamment de la pression.

La Figure IV. 22 présente l'évolution des flux de perméat pour le chitosane et la PEI pour le système Hg/Cu.

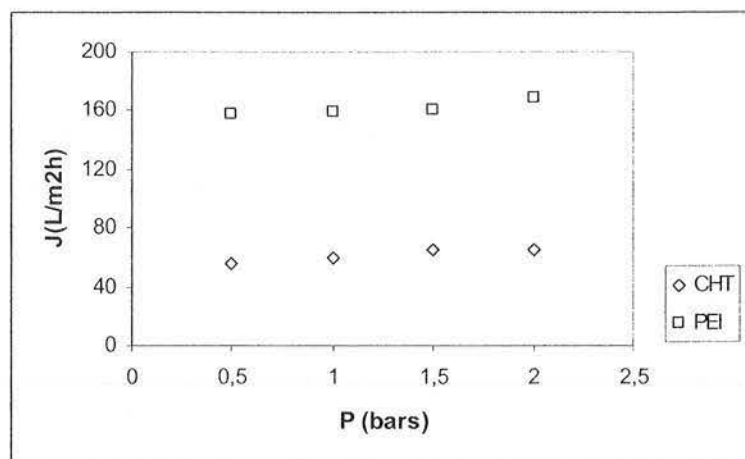


Figure IV.22. Evolution du flux de perméat

([Hg] = [Cu] = 25 mg/L, [CHT] = [PEI] = 200 mg/L, M 100, p = 0,5, 1, 1,5, 2 bars)

Une très légère augmentation du flux de perméat est observée quand on augmente la pression. Les valeurs du flux de perméat varient autour de 60 L/m²h pour le chitosane et de 160 L/m²h pour la PEI. La pression a donc un effet très limité sur le flux de perméat.

Le facteur de séparation est relativement stable (autour de 1) dans le cas de l'utilisation de la PEI. Ceci indique que le procédé n'est pas sélectif : rétention comparable du cuivre et du mercure. Au contraire dans le cas du chitosane le coefficient de sélectivité reste égal à 0,2. Le cuivre s'accumule dans le rétentat alors que le mercure est transféré majoritairement dans le perméat. La pression n'a pas d'impact sur la conclusion intermédiaire obtenue à la section II.4.2. L'effet plus marqué du cuivre sur la rétention du mercure (par rapport aux autres mélanges binaires) a conduit à réaliser des expérimentations plus complètes sur la rétention du cuivre en solution simple.

IV.5 Application du couplage complexation-ultrafiltration à la récupération du cuivre

L'ultrafiltration d'une solution aqueuse à 25 mg/L de cuivre, sans macroligand à divers pH, montre que pour pH < 5, la totalité du cuivre migre à travers la membrane. Dans la solution, les ions métal M peuvent former deux types de complexes d'hydroxyde, le premier est le complexe d'hydroxyde soluble (Llorens et coll., 2004) :



avec $i \neq 2$.

Et le second est le complexe d'hydroxyde insoluble :



La rétention partielle du cuivre est observée au-delà de pH 5,5. Elle augmente en fonction du pH et atteint 99% à pH 9. Ceci peut être expliqué par la précipitation du cuivre (formation de l'hydroxyde de cuivre) dont le mécanisme suit l'équation (IV.3). Juang et coll. (2000) ont rapporté le faible taux de rétention du cuivre par la membrane en milieu acide (pH 2 – 4), au-delà de pH 7, la rétention totale est atteinte (effet de précipitation). Une étude similaire a été réalisée par Taha et coll. (1996), les mêmes observations sont rapportées.

Le Tableau IV.7 résume les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence du pH sur le taux de rétention.

Tableau IV.7 Taux de rétention du cuivre en présence de chitosane ou de PEI

([Cu] = 25 mg/L, [macroligand] = 200 mg/L, M 100, p 2 bars)

pH	R CHT(%)	R PEI(%)
2	30	85
2,5	40	95
3	40	95
3,5	40	95
4	45	97
4,5	50	96
5	62	90
5,5	77	80
6	92	80

La présence de macroligand favorise la rétention du cuivre. Avec le chitosane le pH est un paramètre très influent. La rétention du cuivre, de 30% à pH 2, augmente régulièrement pour

atteindre 92% à pH 6 dont une partie est imputable à la précipitation. Ces résultats expérimentaux confirment ceux obtenus par Taha et coll. (1996) : la rétention du cuivre, faible (40%) pour $2 < \text{pH} < 4$, augmente progressivement et atteint 90% à pH 6. Juang et coll. (1996) ont rapporté des résultats comparables : la rétention du cuivre est élevée à pH 6 et au-delà. Il convient de noter que contrairement au cas du mercure une fixation non négligeable du cuivre est obtenue à pH acide (pH 2-3).

Avec la PEI la rétention maximale est obtenue pour $2,5 < \text{pH} < 4,5$. Elle atteint 97%. Cette rétention est plus élevée que celle obtenue avec le chitosane pour le même pH (43%).

Le Tableau IV.8 résume le résultat sur le flux de perméat en fonction du pH.

Tableau IV.8 Flux de perméat en présence de chitosane ou de PEI
 ([Cu] = 25 mg/L, [complexant] = 200 mg/L, M 100, p 2 bars)

pH	J CHT(L/m ² h)	J PEI(L/m ² h)
2	110	95
2,5	110	120
3	110	115
3,5	100	145
4	85	150
4,5	85	165
5	85	150
5,5	75	160
6	50	160

Avec le chitosane, le flux de perméat chute de 110 (pH 2) à 50 L/m²h à pH 6. Avec la PEI, le flux de perméat augmente progressivement de pH 2 (95 L/m²h) à pH 4 (150 L/m²h), pour se stabiliser autour de 160 L/m²h à pH compris entre 4,5 et 6.

La capacité de fixation du cuivre a été étudiée. La capacité maximale de fixation du cuivre sur le chitosane (322 mg Cu/g chitosane) atteint une valeur de 0,84 mmol Cu/mmol N. Dans le cas de la PEI, la capacité maximale de fixation du cuivre (450 mg Cu/g PEI) n'excède pas 0,3 mmol Cu/mmol N. Il apparaît clairement sur ces ratios molaires que le chitosane permet

une meilleure utilisation des groupes aminés que la PEI dans le procédé de couplage complexation-ultrafiltration. Les capacités maximales de fixation du cuivre sur le deux macroligands sont supérieures à celles enregistrées avec le mercure.

Les Figures IV. 23 et 24 montrent l'isotherme de fixation du cuivre avec le chitosane et la PEI et les modélisations selon les équations de Langmuir et de Freundlich (utilisées par analogie avec les isothermes d'adsorption suivant les modalités décrites à la section III. 3.1).

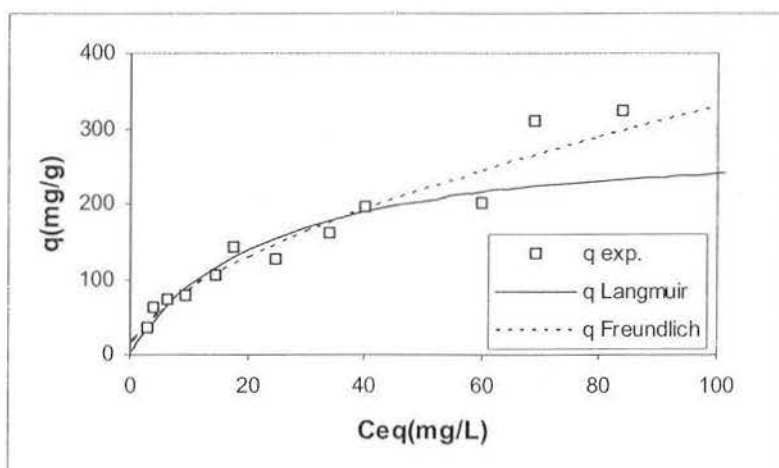


Figure IV. 23 Isotherme de fixation du cuivre avec le chitosane

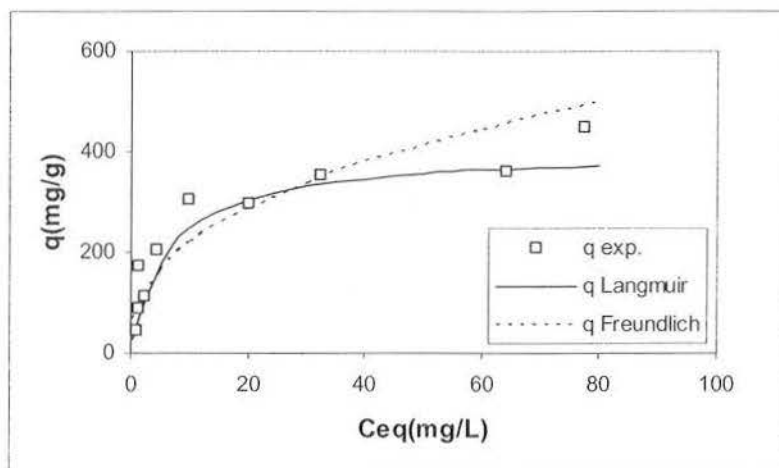


Figure IV.24 Isotherme de fixation du cuivre avec la PEI

IV.6 Conclusion

Ces résultats montrent que le procédé de couplage complexation-ultrafiltration permet d'atteindre une certaine sélectivité. La présence des macroligands (chitosane ou PEI) permet également de concentrer le mercure dans la phase du rétentat et de transférer majoritairement le métal compétiteur (Zn, Ni, Pb) dans le perméat. Dans le cas du cuivre et du chitosane utilisé comme macroligand, la séparation est inversée : le cuivre s'accumule dans le rétentat alors que le mercure migre dans le perméat.

Le pH est un paramètre crucial du procédé : un pH proche de 5 - 6 est nécessaire dans le cas du chitosane, alors que pour la PEI, il convient de fixer le pH à une valeur inférieure à 4. Cette sélectivité n'est pas totale, il conviendrait plutôt de parler d'un phénomène sélectif qui nécessiterait de procéder à plusieurs cycles successifs.

CHAPITRE 5

ETUDE DU COLMATAGE DES MEMBRANES
(DIMINUTION DU FLUX DE PERMEAT)

CHAPITRE 5

ETUDE DU COLMATAGE DES MEMBRANES

(DIMINUTION DU FLUX DE PERMEAT)

Dans ce chapitre, consacré à l'étude du colmatage des membranes, le mécanisme du colmatage, la diminution de flux de perméat, les modèles de colmatage, et l'analyse des données expérimentales seront présentés.

V.1. Introduction

L'un des facteurs limitant l'utilisation de l'ultrafiltration dans beaucoup d'applications est le colmatage de la membrane. Celui-ci entraîne la diminution du flux de perméat, et nécessite le nettoyage ou le remplacement des membranes colmatées.

Le colmatage (fouling) peut être défini comme la conséquence des phénomènes résultant du passage de la matière de la phase liquide à la phase solide, cette dernière formant un dépôt sur ou dans la membrane. On distingue le colmatage externe en surface de la membrane, du colmatage interne, situé dans la structure poreuse de la membrane

V.2. Mécanismes de colmatage

Deux types de colmatage existent : le colmatage réversible et irréversible (Liu et coll., www.pall.ca/pdf/mtcpaper.pdf). Le colmatage réversible peut être éliminé par une simple opération de nettoyage avec de l'eau. Le colmatage irréversible nécessite un nettoyage avec un agent chimique.

Dans la pratique, plusieurs mécanismes de colmatage sont généralement présents simultanément. Cependant, il est rare que plusieurs mécanismes de colmatage aient une importance égale. L'essentiel est de déterminer celui qui est prépondérant et dans quelles conditions, afin de prendre les mesures aptes à en réduire les causes et/ou l'intensité.

Zydney (1996) a cité quelques mécanismes de colmatage :

- (1) interaction intermoléculaire (électrostatique, force de polarisation),
- (2) adsorption,
- (3) dépôt de particules,
- (4) colmatage par des composés inorganiques,
- (5) colmatage par les protéines,
- (6) bio colmatage.

Liu et coll. définissent : le colmatage par des composés inorganiques, le colmatage par des particules colloïdales, le biocolmatage et le colmatage par des composés organiques.

Colmatage par des composés inorganiques

De nombreuses espèces inorganiques entraînent le colmatage, essentiellement lié à l'accumulation des précipités inorganiques, par exemple les hydroxydes métalliques, sur la surface de la membrane ou dans les pores.

Les sels de calcium (sulfate, carbonate et phosphate de calcium) sont considérés comme l'une des causes majeures de colmatage dans nombre de systèmes de filtration. L'ajout d'acide ou d'EDTA permet de réduire ce phénomène de précipitation.

Colmatage par des particules colloïdales

Les particules colloïdales de taille plus petite que celle des pores, peuvent pénétrer et être piégées (colmatage irréversible). Mais dans la plupart de cas, ce colmatage est réversible.

Biocolmatage

Le contrôle du biocolmatage, pendant la filtration, est difficile car de nombreuses substances sont susceptibles d'être la cause de ce colmatage en milieu aqueux. Les protéines, les acides organiques (par exemple acide humique), les polysaccharides, les lipides constituent la majorité de ces substances.

Les composés humiques sont issus de la dégradation chimique et biologique des plantes, des résidus d'animaux et des microorganismes, et de l'activité synthétique de certains

microorganismes. Ils sont présents dans l'eau de surface. Jucker et Clark (1994) ont étudié l'adsorption des substances humiques sur quelques membranes hydrophobes d'ultrafiltration. Laine et coll. (1989), ont examiné l'effet d'adsorption sur le flux de perméat pour la filtration de l'eau de surface en utilisant différentes membranes.

Le colmatage par des microorganismes est le résultat de la formation d'un biofilm à la surface de la membrane. Les bactéries fixées sur la membrane, se multiplient et forment un gel visqueux (substances polymériques extracellulaires (EPS)). L'EPS est composé de polysaccharides, d'amino-polysaccharides, et de protéines (Keiding et coll., 2002 ; Sponza, 2002). L'EPS favorise la fixation des bactéries à la surface de la membrane, et les protège de l'attaque des biocides. Pour éliminer le biocolmatage, des désinfectants et des agents chimiques sont fréquemment utilisés (Characklis, 1990 ; Flemming et coll., 1992 ; Amjad et coll., 1993).

Le potentiel de biocolmatage est lié au nombre de bactéries, à la présence de substrat, aux conditions environnementales pour le développement des microorganismes

Colmatage par des composées organiques

Ce type de colmatage se produit lorsque la solution à filtrer contient une concentration élevée en substances organiques naturelles. L'eau de surface (lac, rivière, canal...), contient plus de substances organiques naturelles (acide humique) que les eaux souterraines.

Pour l'eau de source, la présence de substances organiques naturelles est considérée comme la cause principale de la diminution de flux (Mallevialle et coll., 1989 ; Lahousinne – Turcaud et coll., 1990).

V.3. Phénomène observé à cause du colmatage : la diminution du flux de perméat

La chute du flux de perméat, est due au blocage rapide des pores de la membrane.

Lorsque des particules sont retenues dans les pores de la membrane, le flux de perméat diminue. Les pores peuvent être bloqués partiellement, et le degré du blocage dépend de la taille et de la dimension des particules et des pores. Le blocage est généralement plus complet lorsque les particules et les pores ont une taille et des dimensions similaires (Zydney, 1994 ; Hlavacek et coll., 1993). Ce blocage est un processus rapide en comparaison avec la formation de couche parce qu'il nécessite moins de particules pour arriver au blocage maximum des pores.

La formation d'une couche sur la membrane se produit, en effet, après le blocage complet des pores. Lorsque le nombre de particules retenues par les pores augmente, une couche se forme. Cette couche de dépôt augmente la résistance par rapport au flux qui à son tour implique une forte diminution du flux.

L'influence du colmatage membranaire sur le flux de perméat peut être décrite par l'équation du modèle de Hagen-Poiseuille simplifié :

$$J = \frac{\varepsilon d_p^2 \Delta P}{32 \delta \mu} \quad (V.1)$$

avec

J : flux de perméat ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$)

ε : porosité de membrane

d_p : diamètre moyenne de membrane (m)

ΔP : pression appliquée sur la membrane (Pa)

δ : épaisseur effective de membrane (m)

μ : viscosité du fluide (N.s/m^2)

Selon l'équation (V.1), pour une pression et une viscosité du fluide, le flux de perméat dépend de la porosité de la membrane, du diamètre des pores de la membrane, et de son épaisseur effective.

Lorsqu'une membrane est colmatée, sa porosité diminue, le diamètre apparent des pores diminue, et son épaisseur effective augmente. Dans ces conditions, la diminution de flux de perméat peut être observée.

V.4. Modèles de colmatage

Il existe beaucoup de travaux de recherche sur la modélisation du colmatage des membranes. Parmi ces modèles, celui de Hermia, utilisé pour analyser la filtration, et celui de Ho et Zydney, récemment développé, sont décrits ci-après, ainsi qu'en Annexe 2.

V.4.1 Corrélations expérimentales

Les expressions les plus simples qui donnent une description raisonnable de l'évolution de la densité de flux de perméation en fonction du temps sont empiriques et de la forme :

$$J = J_0 t^j \quad (V.2)$$

avec

J_0 : densité de flux à l'instant $t = 0$ (m^3/m^2s)

t : temps de filtration (s)

j : constante, fonction des caractéristiques du fluide, de la géométrie de la membrane et du module, ainsi que des conditions opératoires.

De tels modèles permettent de comparer des expériences obtenues avec le même matériel et le même produit à traiter. Cependant, ils n'aident, ni à l'extrapolation ni à la compréhension des phénomènes physiques impliqués.

V.4.2 Modèle des résistances en série

Une des premières démarches vers la modélisation du colmatage a consisté à ajouter dans la loi de Darcy, une résistance hydraulique due au colmatage, R_f (1/m). R_f vient s'ajouter à R_m (1/m), la résistance propre de la membrane, pour donner :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu} \frac{1}{R_m + R_f} \quad (V.3)$$

R_f représente toute forme de colmatage. Pour tenir compte de la variation de R_f , en fonction de la nature du colmatage, plusieurs expressions ont été proposées.

V.4.3 Modèle de Hermia

Plusieurs chercheurs utilisent la formule d'Hermia (1982) pour expliquer le mécanisme du colmatage de la membrane pour les procédés d'ultrafiltration et de microfiltration. Bowen et coll. (1995), ont travaillé sur la microfiltration de solutions de BSA (Sérum Albumine de Bovin) de 0,1 à 1 g/L en utilisant des membranes ayant différentes tailles de pore (0,1 à 1 μm). Le mécanisme du colmatage est complexe.

Iritani et coll. (1995), ont effectué des expériences similaires avec des solutions de BSA (1, 2, et 4 g/L) en utilisant différentes membranes (0,013 à 0,1 μm). Ils ont montré qu'un seul phénomène de blocage n'est pas adéquat pour expliquer toutes les étapes de la filtration.

Konieczny (2002) a effectué une étude sur la filtration d'une eau naturelle destinée à la consommation. Les modèles de « résistances en série » et de Hermia permettent d'analyser correctement le colmatage.

Bodzek et coll. (2002), ont travaillé sur la filtration du trihalométhane, formé lors de la chloration de l'eau. Ils ont étudié la diminution du flux durant le procédé en utilisant le modèle de « résistances en série » et le modèle de Hermia. Les deux modèles sont jugés satisfaisants pour expliquer le colmatage.

Il faut toutefois considérer qu'une bonne corrélation entre le modèle et les données de filtration, ne signifient pas nécessairement que le vrai mécanisme du colmatage soit identifié.

Une expression générale d'un type de blocage, est représentée par la relation :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = \alpha \left(\frac{dt}{dV} \right)^\beta \quad (\text{V.4})$$

α et β : constantes. L'expression de ces différentes constantes est notée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 Constantes de blocage

Type de mécanisme	α	β
Complet	$K_a u_o$	2
Standard	$(2 K_B/A_o^{1/2}) u_o^{1/2}$	3/2
Intermédiaire	K_A/A_o	1
Filtration sur gâteau	$(R_r K_C/A_o^2) u_o^{-1}$	0

Le Tableau V.2 résume les divers types de blocage définis à partir de ce modèle. Ces divers types de blocage sont décrits à l'Annexe 2.

Tableau V.2 Divers types de blocage définis à partir de modèle Hermia

	Volume de perméat	Equation caractéristique
Blocage complet	$V(t) = \frac{J_v(0)}{A} [1 - e^{-At}]$	$\frac{d^2t}{dV^2} = A \left(\frac{dt}{dV} \right)^2$
Blocage standard	$V(t) = \frac{J_v(0)t}{1+Bt}$	$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{2B}{\sqrt{J_v(0)}} \left(\frac{dt}{dV} \right)^{3/2}$
Blocage intermédiaire	$V(t) = \frac{J_v(0)t}{A} \ln(1+At)$	$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{A}{J_v(0)} \left(\frac{dt}{dV} \right)$
Filtration sur gâteau	$V(t) = \frac{2J_v(0)}{C} [\sqrt{1+Ct} - 1]$	$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{C}{2J_v^2(0)} \left(\frac{dt}{dV} \right)^p$

V.4.4 Modèle de Huang

Huang (1998) a travaillé sur la filtration d'une eau issue du nettoyage de surimi. Il a considéré que les mécanismes de blocage les plus importants sont le blocage standard et la filtration sur gâteau. Il a montré que le colmatage de la membrane est un processus dynamique, qui commence par le blocage des pores au début de la filtration et qui est suivi par la formation du gâteau.

V.4.5 Modèle de Boerlage

Boerlage et coll. (2002) ont utilisé le modèle du blocage des pores et de la filtration sur gâteau pour expliquer la diminution du flux de perméat pendant la filtration. Ils ont travaillé sur l'évaluation du colmatage de la membrane.

V.4.5.1 Blocage du pore

Ce modèle prend en considération trois phénomènes : le blocage complet, le blocage standard, et le blocage intermédiaire. En fait, ce modèle est celui qui est développé par Hermia. Ce modèle est adopté par Boerlage et coll. (2002) pour évaluer le colmatage des membranes. Le volume de perméat, en fonction du temps de filtration, est donné par l'expression :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (V.5)$$

avec k, n : constantes de filtration

V.4.5.2 Filtration sur gâteau

A partir de la filtration sur gâteau, la résistance moyenne de la filtration (MFI, Modified Fouling Index, indice de colmatage) peut être déterminée

Le volume de perméat en fonction du temps est :

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta I}{2 \Delta P A^2} V \quad (V.6)$$

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + MFI \cdot V \quad (V.7)$$

R_m est déterminé par la loi de Poiseuille :

$$R_m = \frac{8 \Delta x \tau}{\varepsilon r_p^2} \quad (V.8)$$

avec

Δx : épaisseur de membrane (m)

τ : tortuosité

ε : porosité

r_p : taille de pore (m)

V.5 Application aux résultats expérimentaux

Pour mieux comprendre le mécanisme de filtration, nous avons appliqué l'approche proposée par Boerlage et coll. (2002). La linéarisation des résultats expérimentaux a été utilisée pour déterminer le mécanisme de filtration.

Différentes linéarisations des courbes ont été faites pour vérifier le mécanisme de filtration :

- * $\frac{dV}{dt}$ en fonction du volume V (blocage complet)
- * $\frac{t}{V}$ en fonction du temps t (blocage standard)
- * $\frac{dt}{dV}$ en fonction du temps t (blocage intermédiaire)
- * $\frac{t}{V}$ en fonction du volume V (filtration sur gâteau)

avec V : volume de perméat (L)

t : temps de filtration (h)

V.5.1 Essais avec des solutions de chitosane

Dans ce qui suit, nous présentons l'application du modèle aux résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude du couplage complexation-ultrafiltration avec différentes conditions opératoires (concentration du chitosane et du mercure, présence du sel, présence d'autres métaux....).

V.5.1.1 Influence de la concentration du chitosane et du mercure

La Figure V.1 représente l'évolution du volume de perméat en fonction du temps de filtration pour des solutions chitosane-mercure à pH 5,5.

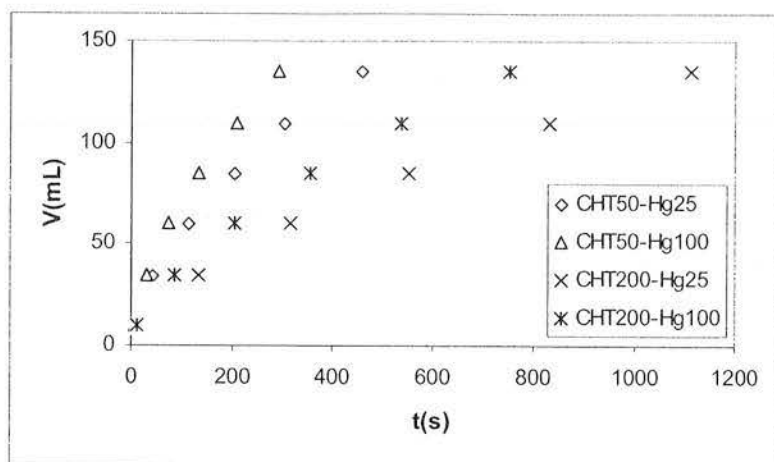


Figure V.1. Volume de perméat en fonction du temps de filtration (solution chitosane-mercure, M 100, p 2 bars, pH 5,5)

Un temps de filtration plus long est nécessaire, pour récupérer un volume identique de filtrat, lorsque la concentration du chitosane est plus élevée. Dans ce cas le flux de la solution contenant 200 mg/L de chitosane est pratiquement deux fois plus faible que celui de la solution à 50 mg/L de chitosane. Le flux de perméat augmente avec la concentration en mercure.

Les différentes linéarisations, pour le mécanisme de filtration étudié, sont reportées sur les Figures V.2, 3, 4 et 5.

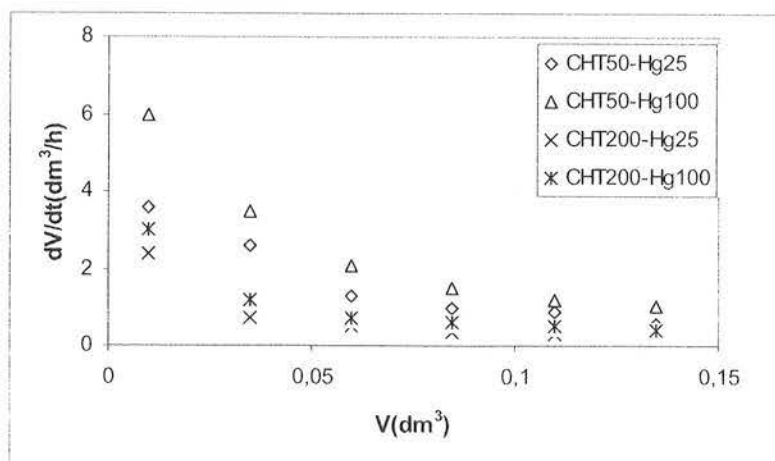


Figure V.2. Blocage complet

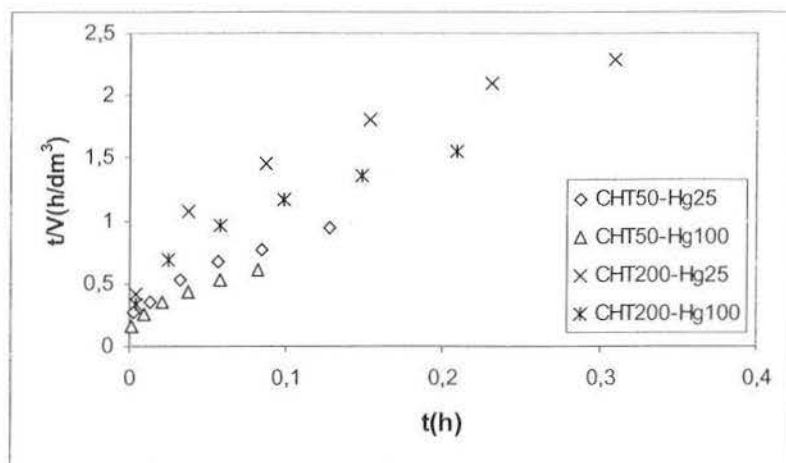


Figure V.3. Blocage standard

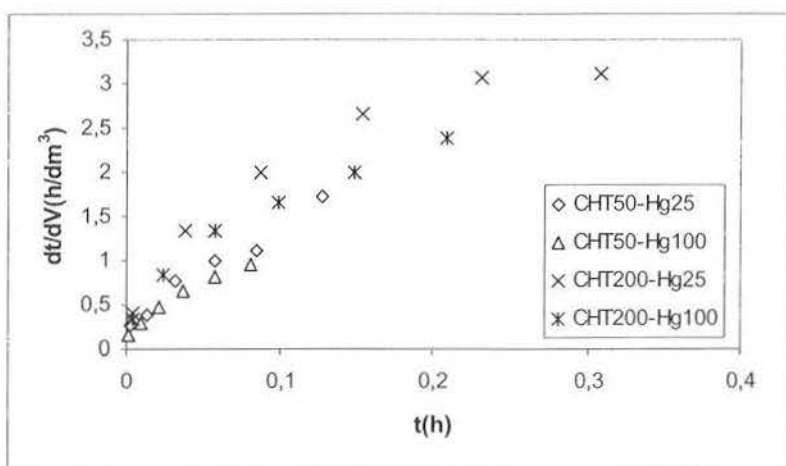


Figure V.4. Blocage intermédiaire

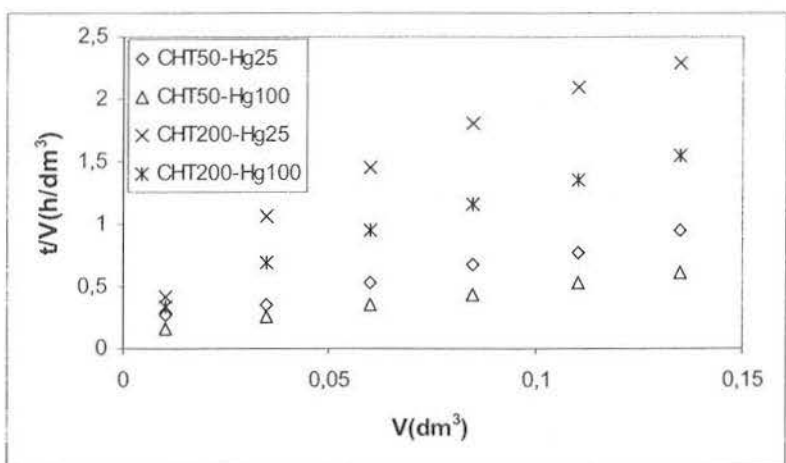


Figure V.5. Filtration sur gâteau

Le Tableau V.3 rend compte des coefficients de corrélation (R^2) pour chaque mécanisme étudié.

Tableau V.3. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Solution	R^2 bl. compl.	R^2 bl. std.	R^2 bl. int.	R^2 filt.gateau
CHT50-Hg25	0,89	0,97	0,97	0,99
CHT50-Hg100	0,81	0,96	0,97	0,99
CHT200-Hg25	0,6	0,89	0,86	0,96
CHT200-Hg100	0,6	0,92	0,94	0,98

Le Tableau V.3 montre que dans tous les cas le coefficient de corrélation le plus fort est obtenu avec le modèle de filtration sur gâteau. A forte concentration en chitosane, l'écart sur le R^2 est nettement marqué par rapport aux autres modèles. A faible concentration en chitosane, les modèles correspondant au blocage standard et au blocage intermédiaire présentent également un coefficient de corrélation élevé (compris entre 0,96 et 0,97). Les modèles de blocage standard et intermédiaire contribuent partiellement au colmatage de la membrane et à la diminution du flux, quand la concentration en macroligand est faible.

A partir du modèle de filtration sur gâteau, nous pouvons déterminer le pouvoir colmatant. Ce pouvoir colmatant est appelé l'indice de colmatage IC (fouling index). Cet indice est symbolisé par le sigle MFI (Modified Fouling Index) (Boerlage et coll., 2002). Les valeurs de l'indice de colmatage sont déterminées à partir de l'équation (V.7). Elles sont rassemblées dans le Tableau V.4

Tableau V.4. Indice de colmatage

Solution	IC (h/dm ⁶)
CHT50-Hg25	5
CHT50-Hg100	4
CHT200-Hg25	15
CHT200-Hg100	9

L'indice de colmatage est influencé par les concentrations des composés présents dans la solution. La solution, contenant 50 mg/L de chitosane a un indice de colmatage plus faible que celle à 200 mg/L (viscosités différentes). Pour une concentration initiale en chitosane identique, une concentration plus élevée en mercure permet de diminuer l'indice de colmatage. Ceci peut être expliqué par le changement de la conformation des complexes chitosane/mercure.

V.5.1.2 Influence du sel

La Figure V.6 montre l'évolution du volume d'ultrafiltrat en fonction du temps de filtration pour des solutions chitosane-mercure en présence de sel à pH 5,5.

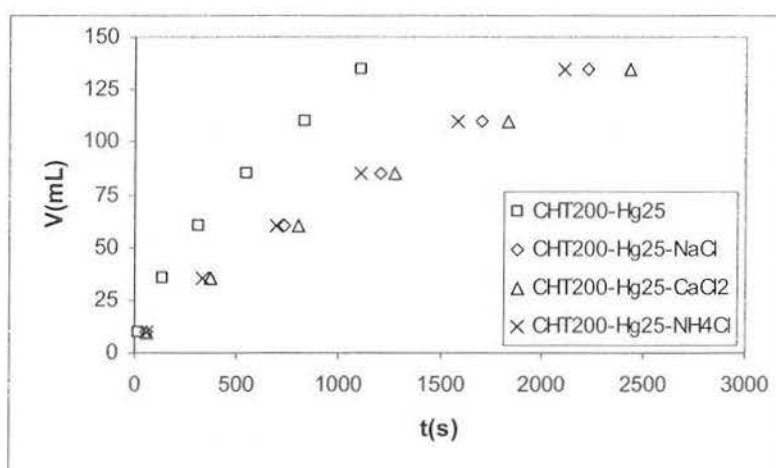


Figure V.6. Volume de perméat en fonction du temps de filtration des solutions chitosane-mercure en présence de sel (M 100, p 2 bars, pH 5,5)

Le flux de perméat diminue en présence de sel et notamment avec CaCl_2 . La présence d'ions Ca^{2+} favorise le colmatage de la membrane. Zydney (1996) a montré dans le système d'ultrafiltration pour la production du fromage, que le calcium contribue à accroître le colmatage de la membrane. Avec l'augmentation du pH, le calcium précipite ce qui entraîne le blocage des pores de la membrane.

Les Figures V.7-10 représentent les différentes linéarisations, pour le mécanisme de la filtration étudiée.

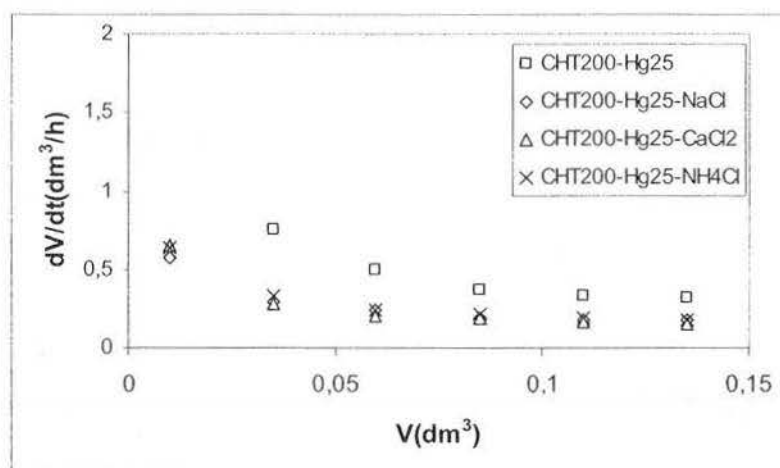


Figure V.7. Blocage complet

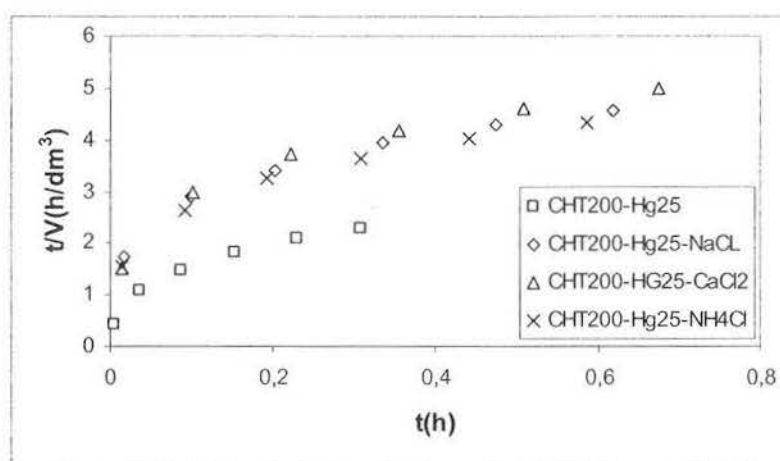


Figure V.8. Blocage standard

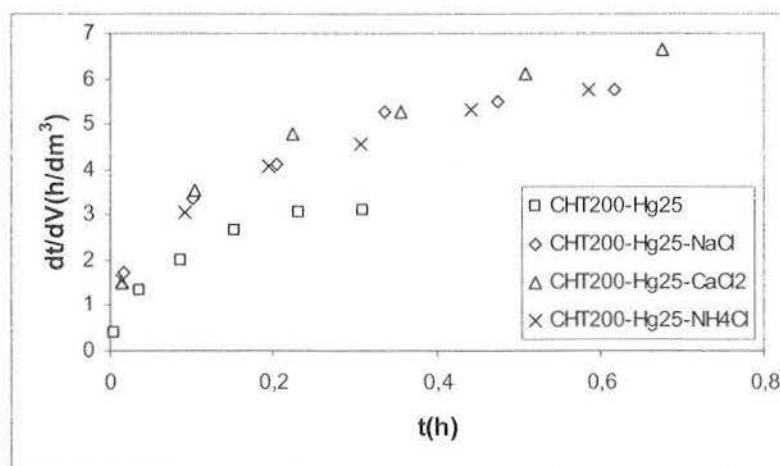


Figure V.9. Blocage intermédiaire

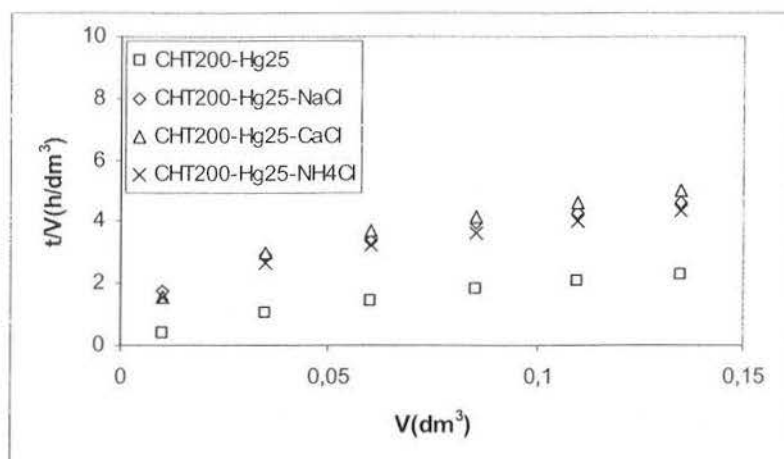


Figure V.10. Filtration sur gâteau

Le Tableau V.5 rassemble les divers coefficients de corrélation obtenus lors des linéarisations.

Tableau V.5. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Solution	R^2 bl. compl.	R^2 bl. std.	R^2 bl. int.	R^2 filt. gâteau
CHT200-Hg25	0,6	0,89	0,86	0,96
CHT200-Hg25-NaCl 0,1	0,7	0,88	0,86	0,93
CHT200-Hg25-CaCl ₂ 0,1	0,65	0,86	0,86	0,92
CHT200-Hg25-NH ₄ Cl 0,1	0,7	0,88	0,9	0,94

En présence de sels, la filtration sur gâteau constitue à nouveau le principal mécanisme de colmatage comme le montre le Tableau V.5. On retrouve les mêmes conclusions qu'au Tableau V.3. La principale différence réside dans la contribution des mécanismes de blocage standard et intermédiaire. Dans le cas présent, ces deux mécanismes ne semblent pas intervenir de manière significative. Il convient de remarquer que les coefficients de corrélation sont globalement plus faibles que ceux obtenus au Tableau V.3. Cela permet d'expliquer la courbure observée sur les linéarisations de la Figure V.10.

Les valeurs de l'indice de colmatage sont rassemblées dans le Tableau V.6.

Tableau V.6. Indice de colmatage

Solution	IC(h/dm ⁶)
CHT200-Hg25	15
CHT200-Hg25-NaCl 0,1	22
CHT200-Hg25-CaCl ₂ 0,1	26
CHT200-Hg25-NH ₄ Cl 0,1	21

La présence de CaCl₂ entraîne une diminution du flux de perméat plus importante. L'indice de colmatage des solutions contenant ce sel est plus élevé que celui des solutions contenant NaCl. En général, la présence de sel entraîne l'augmentation de l'indice de colmatage.

V.5.1.3 Influence de la présence d'un autre métal

La Figure V.11 montre l'évolution du volume de perméat en fonction du temps de filtration pour des solutions binaires en métaux. La présence de plomb diminue significativement le flux de perméat, alors que pour les autres mélanges binaires (Hg/Cu, Hg/Ni, Hg/Zn) les profils sont quasiment confondus.

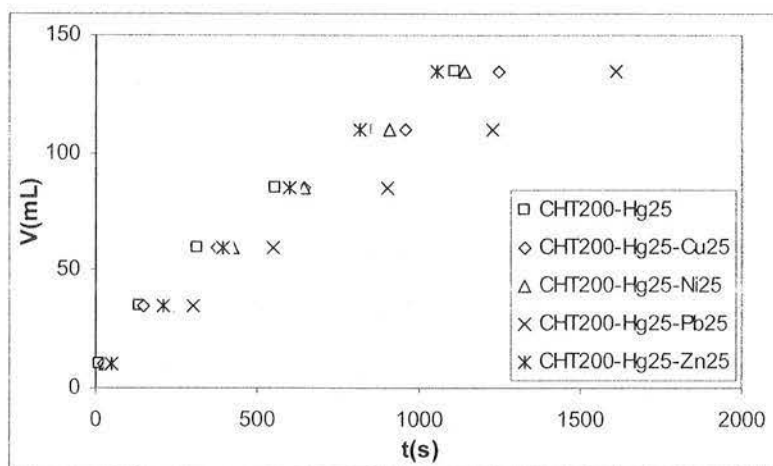
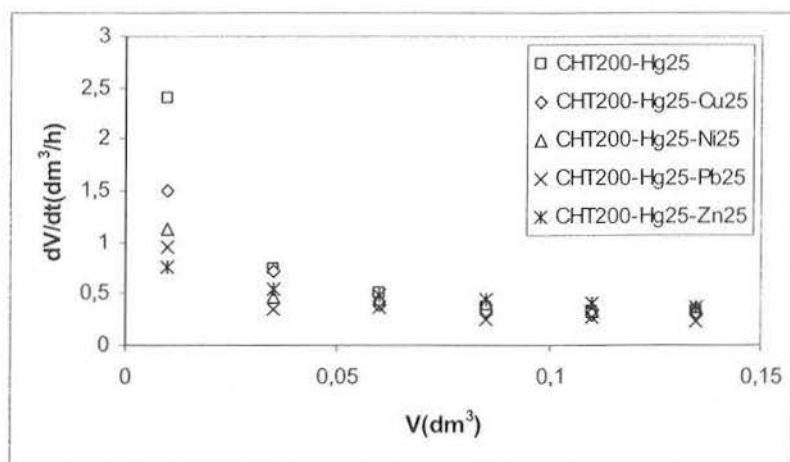


Figure V.11 Volume de perméat en fonction du temps de filtration des solutions binaire en métaux (M 100, p 2 bars, pH 5.5)

Les Figures V.12-15 représentent les linéarisations pour les différents mécanismes de filtration. Toutes ces courbes montrent une courbure importante qui témoigne d'une difficulté à linéariser les données expérimentales. La meilleure linéarisation est à nouveau obtenue avec le modèle de filtration sur gâteau comme le confirme le Tableau V.7.



Flux V.12. Blocage complet

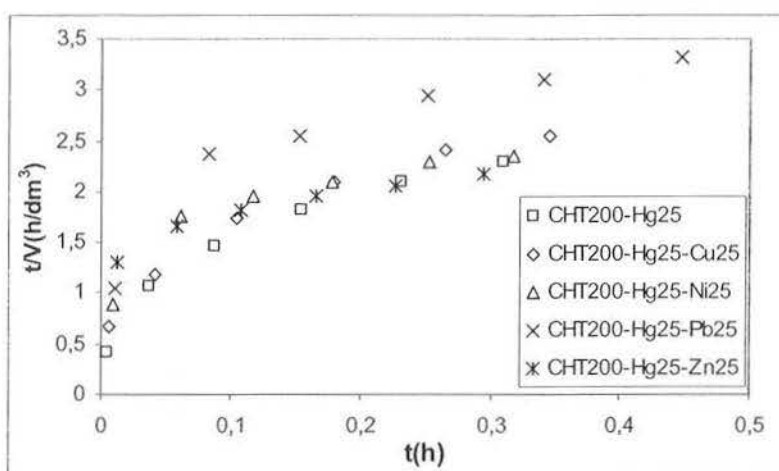


Figure V.13. Blocage standard

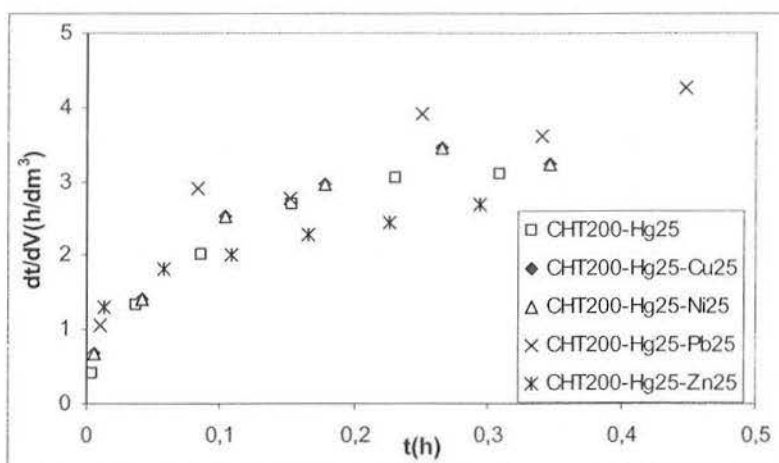


Figure V.14. Blocage intermédiaire

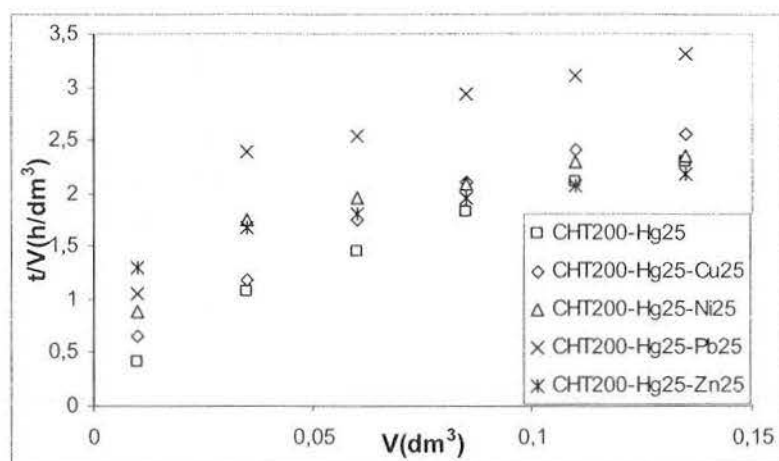


Figure V.15. Filtration sur gâteau

Le Tableau V.7 rassemble les valeurs des coefficients de corrélation obtenues avec les différentes linéarisations pour les mélanges binaires testés.

Tableau V.7. Coefficient de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Solution	R^2 bl. compl.	R^2 bl. std.	R^2 bl. int.	R^2 filt. gâteau
CHT-Hg	0,6	0,89	0,85	0,96
CHT-Hg-Cu	0,68	0,91	0,85	0,96
CHT-Hg-Ni	0,6	0,77	0,8	0,81
CHT-Hg-Pb	0,6	0,78	0,77	0,83
CHT-Hg-Zn	0,84	0,9	0,94	0,93

A l'exception du mélange binaire Hg/Cu, les coefficients de corrélation restent très faibles. La courbure des Figures V.12-15 atteste de la mauvaise linéarisation des séries expérimentales. Aucun des modèles testés pour décrire le colmatage n'est donc adapté dans le cas des solutions mixtes Hg/Ni, Hg/Pb, Hg/Zn.

Les valeurs de l'indice de colmatage sont rassemblées dans le Tableau V.8.

Tableau V.8. Indice de colmatage

Solution	IC(h/dm ⁶)
CHT200-Hg25	15
CHT200-Hg25-Cu25	15
CHT200-Hg25-Ni25	10
CHT200-Hg25-Pb25	16
CHT200-Hg25-Zn25	6

L'indice de colmatage est faible pour des solutions contenant du zinc. Juang et coll. (2000) ont discuté les différences obtenues pour les indices de colmatage en fonction de la conformation des complexes chitosane-métal.

V.5.2 Essais avec des solutions de PEI

Les données relatives aux flux de perméat pour la PEI ont été exploitées avec la même méthodologie que pour le chitosane. Les résultats sont compilés en Annexe 3. Les principales conclusions obtenues dans le cas du chitosane sont également observées avec la PEI. Le principal mécanisme de colmatage est lié à la filtration sur gâteau. Ce résultat est logique compte tenu du système d'ultrafiltration utilisé pour cette étude expérimentale.

En présence de sel, ou d'ion compétiteur, les coefficients de corrélation sont globalement plus faibles, et la modélisation par les différentes équations proposées se révèle difficile.

V.6 Conclusion

Le mécanisme de colmatage est complexe. Le modèle de Hermia est appliqué pour déterminer le mécanisme principal entraînant la diminution du flux de perméat. Pour le cas du chitosane, le mécanisme de colmatage est principalement attribué à la filtration sur gâteau, même si dans certaines conditions opératoires d'autres mécanismes semblent contribuer au colmatage des membranes. Les mêmes conclusions sont obtenues avec la PEI.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a montré que le chitosane et la PEI représentent des macromolécules aminées fortement réactives vis-à-vis des cations métalliques testés (Hg, Zn, Ni, Pb, Cu). Les propriétés acido-basiques de ces matériaux diffèrent sensiblement : ainsi le chitosane avec un pKa voisin de 6,4 est fortement protoné à pH inférieur à 4, alors que pour la PEI la présence de fonctions aminées primaire, secondaire et tertiaire induit une protonation de ces fonctions sur une plus large plage de pH malgré la présence de fonctions aminées non protonées à pH 2. Ces différences permettent d'expliquer l'impact majeur du pH sur l'efficacité du chitosane : taux de rétention négligeable à pH inférieur à 3,5 (due à la protonation des fonctions aminées), alors que dans le cas de la PEI le rendement de rétention reste élevé (supérieur à 70%) même à la valeur de pH la plus faible étudiée (i.e. pH 2) ; en effet la présence de fonctions aminées non protonées permet de maintenir une bonne complexation du mercure. Dans le cas du chitosane pour s'affranchir des phénomènes de précipitation du mercure et de re-précipitation du chitosane, l'essentiel des expérimentations a été réalisé à pH 5,5 pour lequel des taux de rétention supérieurs à 95 % peuvent être obtenus dans les conditions optimales. Avec la PEI, bien que le pH ait une influence plus limitée le travail a été réalisé à pH 6, des taux de rétention de 95 % sont également obtenus. Le pH a une influence très marquée sur l'évolution du flux de perméat pour le chitosane (qui varie entre 75 L/m²h à pH 2 et 5,5 et 150 L/m²h à pH 3-4) ; pour la PEI le flux de perméat diminue régulièrement de 200 à 150 L/m²h de pH 2 à pH 6. Globalement, la PEI permet d'atteindre des flux de perméat plus élevés que le chitosane.

Les paramètres opératoires comme la pression et la taille des pores des membranes testées n'ont qu'un impact limité sur les performances du procédé. Au contraire, en variant le ratio molaire entre le macroligand et le métal, on enregistre une variation significative du taux de rétention du mercure, ainsi que du flux de perméat. Pour le taux de rétention, le ratio optimal est obtenu pour une valeur $L/M = 10$ pour le chitosane et de 5-10 pour la PEI. Pour les deux macroligands, augmenter le ratio L/M entraîne une diminution du flux de perméat. L'optimisation du procédé exige de prendre en compte ces deux critères. En faisant varier le ratio molaire L/M il a été possible d'évaluer les constantes de complexation Hg/chitosane et Hg/PEI dont la valeur moyenne $\log \beta$ approche 3,7. L'exploitation de ces résultats a permis d'établir par analogie avec les mécanismes d'adsorption une isotherme de fixation du mercure en utilisant une équation de bilan matière. Les capacités maximales de fixation atteignent 600 et 1000 mg g⁻¹ pour respectivement le chitosane et la PEI. Converties en unités molaires par rapport au contenu en azote ces capacités maximales de fixation atteignent 0,5 mmol

Hg/mmol N pour le chitosane contre 0,22 mmol Hg/mmol N. Ce dernier résultat montre clairement que le chitosane permet une meilleure utilisation des groupes aminés que la PEI dans le procédé de couplage complexation-ultrafiltration. La moindre utilisation des sites azote est vraisemblablement liée au type de fonctions amine (primaire, secondaire, tertiaire) présentes sur la PEI qui ne sont pas toutes réactives. Cela peut également s'expliquer par la protonation des fonctions aminées sur un plus large spectre de pH : seule une fraction inférieure à 30 % restant libre et réactive quel que soit le pH.

La spéciation du mercure en solution est fortement influencée par la présence d'ions chlorure. Dans les conditions opératoires sélectionnées (solubilisation du chitosane en milieu HCl, contrôle du pH par ajout d'acide chlorhydrique...) le mercure se trouve principalement sous forme HgCl_2 . Augmenter la concentration en ions chlorure conduit à former des complexes chloro-anioniques (HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}) qui prédominent au-delà d'une concentration en ions chlorure supérieure à 0,1 M. Ce changement de spéciation peut influencer le mécanisme d'interaction mis en jeu dans la fixation des ions mercure par les macroligands aminés. En milieu acide la protonation des fonctions aminées permet de fixer les espèces chloro-anioniques par attraction électrostatique (échange d'ions). Différents sels ont été testés à des concentrations décimolaires sur une plage de pH de 2 à 5,5. Avec le chitosane, à cette concentration et quel que soit le sel, il y a une forte diminution du taux de rétention du mercure. Quel que soit le pH la rétention du mercure en présence de sel n'excède pas 30 % : le ligand a une faible affinité pour le complexe chloro-anionique due à la faible protonation du chitosane ou à la compétition apportée par les ions chlorure. A pH 5,5 une étude plus complète a été réalisée en faisant varier la concentration en ions chlorure ajoutée (jusqu'à 0,5 M). A la concentration maximale en ions chlorure le taux de rétention est quasi nul, montrant l'effet de la spéciation du mercure sur la faible complexation des espèces chloro-anioniques. Avec la PEI pour une concentration en chlorure 0,1 M le pH n'a qu'un effet limité sur le taux de rétention (qui varie entre 65 et 90 %). La présence de sel n'a pas foncièrement d'effet sur la performance de rétention comparée aux expérimentations de référence. Un double effet de complexation et d'échange d'ion (attraction électrostatique en milieu acide), peut expliquer la stabilité de la fixation du mercure en présence de sel. A pH 5,5, augmenter la concentration en ions chlorure conduit à fixer les espèces chloro-anioniques sur les fonctions aminées protonées de la PEI : la légère diminution du rendement est liée à un effet de compétition des ions chlorures. Le principal effet des ions chlorures dans ce cas là s'exprime sur le flux de perméat qui chute de 150 $\text{L/m}^2\text{h}$ à 80 $\text{L/m}^2\text{h}$ pour la concentration en ions chlorure de 0,5 M.

C'est donc un paramètre important pour la sélection des conditions opératoires optimales et pour une extrapolation à l'échelle industrielle.

Les expérimentations réalisées en solutions binaires avec le chitosane comme macroligand ont mis en évidence, dans la majorité des cas (Zn, Ni, Pb), un faible effet des ions métalliques compétiteurs au pH optimal de la rétention du mercure (i.e. pH 5,5). Au contraire la présence de cuivre diminue de moitié le taux de rétention du mercure. Le cuivre, contrairement aux autres métaux testés, présente une affinité avec le chitosane comparable ou supérieure à celle du mercure avec ce même biopolymère. Compte tenu de l'effet particulier de ce métal sur la rétention du mercure le couplage complexation-ultrafiltration a été étudié de manière plus complète sur des solutions simples de cuivre. Des taux de rétention supérieurs à 85 % sont obtenus à pH 5,5. La capacité maximale de fixation du cuivre sur le chitosane ressort supérieure à celle du mercure (i.e. 0,84 mmol Cu/mmol N contre 0,5 mmol Hg/mmol N). Dans le cas de Zn, Ni et Pb la sélectivité "positive" est obtenue pour les pH 5,5-6 : concentration du mercure dans le rétentat et transfert des métaux compétiteurs dans le perméat. Dans le cas du cuivre, pour pH supérieur à 5, il s'agira plutôt d'une sélectivité "négative" : concentration du cuivre dans le rétentat et transfert facilité (par rapport aux solutions mono-composant) du mercure dans le perméat. Dans le cas de la PEI, pour le zinc, le nickel et le plomb un effet synergique est observé pour des pH inférieurs ou égaux à 4. Au-delà de pH 5 la présence de nickel ou de plomb induit une diminution de la rétention du mercure, alors que le zinc ne produit aucune variation du taux de rétention. La présence du cuivre augmente significativement la rétention du mercure à pH 2, mais reste sans effet aux autres valeurs de pH. Concernant le facteur de sélectivité avec la PEI un pH inférieur à 4 (voire égal à 2) est nécessaire pour atteindre une sélectivité "positive". La présence d'un ion métallique compétiteur n'a pas d'effet clairement marqué sur les flux de perméat, en particulier au pH de sélectivité optimale.

La modélisation des phénomènes de colmatage a conduit à privilégier, logiquement compte tenu de la configuration du pilote utilisé, le modèle de filtration sur gâteau.

Globalement, il apparaît que la PEI permet une meilleure rétention du mercure que le chitosane, avec une moindre sensibilité au pH et aux paramètres chimiques de la solution (présence d'ions chlorure) ; les flux de perméat sont généralement plus élevés qu'avec le biopolymère.

La poursuite de ce projet passerait par l'utilisation d'un pilote d'ultrafiltration dynamique (membranes planes organiques ou membranes céramiques tubulaires) afin d'évaluer les surfaces de membrane nécessaires pour une application au niveau industriel. Il conviendrait également d'étudier le recyclage après régénération des macromolécules, en mettant en œuvre par exemple une deuxième boucle d'ultrafiltration à un pH différent ou par électrolyse. Le moindre effet du pH sur la rétention du mercure en présence de PEI (comparé au chitosane) permet de penser que la régénération du polymère par variation de pH sera plus difficile à réaliser qu'en présence du biopolymère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1000

Acar F.N., Malkoc E. (2004) The removal of chromium from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. Bioresource Technology 94, 13-15

Adamski R.P., Anderson J.L. (1987) Configuration effects on polystyrene rejection from microporous membrane. Journal of Polymer Science-Part B 25, 765-775

Adhoum N., Monser L.M., Bellakhal N., Belgaied J. (2004) Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials 112, 3, 207-213

Agence française de sécurité sanitaire environnementale (2004) Risques sanitaires liés au mercure en Guyane

Aimar P., Sanchez V. (1989) Le colmatage des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration. Belgian J. of Food Chemistry and Biotechnology 44, 6, 203-214

Aimar P., Daufin G., Rene F. (1998) Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Lavoisier Tech et doc

Aliane A., Bounatiro N., Cherif A.T., Akretche D.E. (2001) Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water soluble macroligand. Wat. Res. 9, 2320-2326

Al-Tarazi M., Heesink A.B.M., Versteeg G.F. (2004) Precipitation of metal sulphides using gaseous hydrogen sulphide: mathematical modelling. Chemical Engineering Science 59, 567 - 579

Amjad Z., Workman K.R., Castete D.R. (1993) Reverse osmosis membrane technology, water chemistry and industrial applications, Van Nostrand Reinhold, 210-236

Aptel P., Abidine M. (1985) La polarisation de concentration en ultrafiltration, techniques séparatives sur membranes, ICPI

Arrascue M.L., Garcia H.M., Horna O., Guibal E. (2003) Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* 71, 1-2, 191-200

Audinos R., Isoard P. (1986) Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, IDEXPO

Audinos R. (1985) Les bases théoriques de l'ultrafiltration, techniques séparatives sur membranes, ICPI

Aulas F., Rumeau M., Tyburce B., Renaud M. (1980) Application de l'ultrafiltration à la récupération de cations métalliques en solution. *Information Chimie* 204/205, 145-152

Baker R.W., Strathmann H. (1970) UF of macromolecular solutions with high flux membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 14, 1197-1214

Baker R.W. (2004) *Membrane technology and applications*, Wiley-Interscience

Balmann, Norbrega R. (1989) The deformation of dextran molecules-causes and consequences in UF. *Journal of Membrane Science* 40, 311-327

Barnier H. (1986) Ultrafiltration-théorie mécanismes de transfert, phénomènes de colmatage. Les techniques d'extraction et de purification, ISTN Paris

Barnier H., Maurel A. (1989) Techniques séparatives à membranes problèmes de colmatage, Conférence ENSCP

Barron-Zambrano J., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G (2002) Mercury removal from aqueous by complexation-ultrafiltration. *Desalination* 144, 1-3, 201-206

Barron-Zambrano J., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G (2004) Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis. *Journal of Membrane Science* 229, 178-186

Barzyk W., Kowal A., Pomianowski A. (2002) Noble metal (Ag, Au) cementation on non-stoichiometric cuprous sulphide grains. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 208, 321-335

Baticle P., Kiefer C., Lakhchaf N., Leclercq O., Persin M., Sarrazin J. (2000) Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis. *Separation and Purification Technology* 18, 195-207

Bayhan Y.K., Keskinler B., Cakici A., Levent M., Akay G. (2001) Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae*. *Wat. Res.* 38, 9, 2191-2200

Beerlage M.A.M., Heijnen M.L., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Strathmann H. (1996) Non-aqueous retention measurements: ultrafiltration behaviour of polystyrene solutions and colloidal silver particles. *Journal of Membrane Science* 113, 259-273

Beker U.G., Guner F.S., Dizman M. Erciyes A.T. (1999) Heavy metals by ions exchanger based on hydroxyethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 74, 14, 3501-3506

Belamie E., Domard A., Giraut-Guille M.M. (1997) Study of solid state hydrolysis of chitosan in presence of HCl. *J. Polym. Sci.* 35, 5, 3181-3191

Bennassar M. (1984) Etude de l'ultrafiltration sur membranes minérales, Thèse doctorat USTL

Bernard S., Enayati A., Redwood L., Roger H., Binstock T. (2001) Autisme: a novel form of mercury poisoning. *Medical Hypotheses* 56, 4, 462-471

Bhatia S.C., Ravi N. (2000) A magnetic study of an Fe-chitosan complex and its relevance to other biomolecules. *Biomacromolecules* 1, 3, 413-417

Bimaghra I. (1983) Concentrations d'ions métalliques par complexation-ultrafiltration. Application au cas de l'uranium VI, Thèse doctorat l'INPG

Bisang J.M., Grau J.M. (1998) Cadmium removal from aqueous sulphate solutions by treatment with iron felts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 73, 4, 398- 404

Bisset W., Jacobs H., Koshti N., Gopalan A. (2003) Synthesis and metal ion complexation properties of a novel polyethyleneimine N-methylhydroxamic acid water soluble polymer. *Reactive and Functional Polymers* 55, 109-119

Bloys van Treslong C.J., Staverman A.J. (1974) Poly(ethylenimine)II – Potentiometric titration behaviour in comparison with other weak polyelectrolytes. *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 93-96

Bodzek M., Waniek A., Konieczny K., (2002) Pressure driven techniques in the treatment of water containing THMs. *Desalination* 147, 101-107

Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Dickson M.R., El-Hodali D.E.Y., Schippers J. C. (2002) The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science* 197, 1-21

Bolto B.A. (1995) Soluble polymers in water purification. *Prog. Polym. Sci.* 20, 987-1041

Bosinco S. (1997) Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Application au traitement des eaux. Thèse doctorat : Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines d'Alès

Bottino A., Capannelli G., Imperato A., Munari S. (1984) UF of hydrosoluble polymers : effects of operating conditions on the performance of the membrane. *Journal of Membrane Science* 21, 247-267

Bowen W.R., Calvo J.I., Hernandez A. (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of Membrane Science* 101, 153-165

Brack H.P., Tirmizi S.A., Risen Jr. W.M. (1997) A spectroscopic and viscosimetric study of the metal ion-induced gelation of the biopolymer chitosan. *Polymer* 38, 10, 2351-2362

Braier N.C., Jishi R.A. (2000) Density functional studies of Cu^{2+} and Ni^{2+} binding to chitosan. *J. Mol. Struc. Theochem.* 499, 1-3

Brink L.E.S., Romijan D.J. (1990) Reducing the protein fouling in polysulfone surfaces and polysulfone UF membranes: optimization of the type of presorbed layer. *Desalination* 78, 209-233

Brun J.P. (1989) *Procédés de séparation par membranes*, Masson

Campderros M.E., Acosta A., Marchese J. (1998) Selective separation of copper with Lix 846 in hollow fiber module. *Talanta* 47, 19-24

Cardenas G., Orlands P., Edelio T. (2001) Synthesis and applications of chitosan mercaptans as heavy metal retention agent. *International Journal of Biological Macromolecules* 28, 2, 167-174

Cardenas G.T., Bernal A.L., Tagle D.L.H. (1993) Thermogravimetrics studies of chitosan derivatives. *Thermochim. Acta* 195, 33-38

Carpi A. (2001) *The toxicology of mercury*, John Jay College, The City University of New York

Cassas I., Miralles N., Sastre A., Aguilar M. (1986) Extraction of cadmium(II) by organophosphorous compounds. *Polyhedron* 5,12, 2039-2045

Castellas B., Rumeau M. (1984) Potabilisation d'eaux polluées par ultrafiltration stérilisante, *L'eau, l'industrie, les nuisances* 85, 49-55

Cerovollo F., Tavares C.R., Vieira M., Peter J.C.C., Bortoletto E.C. (2002) Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. *Desalination* 144, 1-3, 261-265

Characklis W.G., (1990) *Biofilms*, Wiley, 585-634

Charpin J., Berguez P., Valin F., Barnier H., Maurel A., Martinet J.M. (1986) Inorganic membranes preparation, characterization, specific applications, World Congress on High Tech Ceramics, 6th CIMIEC, Milan

Chassary P., Vincent T., Guibal E. (2004) Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers* 60, 137-149

Chassary P., Vincent T., Marcano J.S., Macascie L.E., Guibal E. (2005) Palladium and platinum recovery from bicomponent mixture using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* 76, 131-147

Chaudari S., Tare V. (1999) Heavy metal-soluble starch xanthate interactions in aqueous environments. *Journal of Applied Polymer Science* 71, 8, 1325-1332

Chen J., Chen W., Hsu R., (1996) Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 81, 5, 458-463

Chen R.H., Tsaih M.L. (1998) Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 23, 2, 135-141

Cherkasov A.N., Polotskii A.E., Galenko V.S., Zhemkov V.P., Gorelova L.Y. (1984) Peculiarities of the UF of linear flexible-chain polymer. *Kolloidnyi Zhurnal* 46, 1, 185-186

Chiou M.S., Li H.Y. (2003) Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50, 8, 1095-1105

Choe T.B., Masse P., Verdier A., Clifton M.J. (1986) Membrane fouling in the UF of polyelectrolyte solutions : PAA et BSA. *Journal of Membrane Science* 26, 17-30

Chong K.H., Volesky B. (2000) Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnology and Bioengineering* 49, 6, 629- 638

Choy C.M.Y., Yeung Q.S.Y., Briton-Jones C.M., Cheung C., Lam C.W.K., Haines C.J. (2002) Relationship between semen parameters and mercury concentrations in blood and in seminal fluid from subfertile males in Hongkong. *Fertility and Sterility* 78, 2, 426-428

Choy C.M.Y., Lam C.W.K., Cheung L.T.F., Briton-Jones C.M., Cheung L.P., Haines C.J. (2002b) Infertility, blood mercury concentration and dietary seafood consumption : a case-control study. *International Journal of Obstetrics and Gynecology* 109, 1121-1125

Colfen H., Berth G., Sautzenberg H. (2001) Hydrodynamic studies on chitosans in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 45, 4, 373-383

Dambies L.(2000) Préparation de billes de gel de chitosane imprégnées par des ions molybdate. Application au traitement d'effluents arséniés, Thèse doctorat INSA

Dambies L., Guibal E., Roze A. (2000) Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 170, 1, 19-31

Dambies L., Vincent T., Domard A., Guibal E. (2001) Preparation of chitosan gel beads by ionotropic molybdate gelation. *Biomacromolecules* 2, 4, 1198-1205

Dambies L., Guimon C., Yiacoumi S., Guibal E. (2001) Characterization of metal ion interaction with chitosan by X-ray photoelectron spectrometry. *Colloids surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 177, 2-3, 203-214

Dambies L., Vincent T., Guibal E. (2002) Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives : uptakes mechanism and sorption performances. *Wat. Res.* 36, 15, 3699-3710

Dantzig P.I. (2003) A new cutaneous sign of mercury poisoning? *Journal of the American Academy of Dermatology*, 49, 6, 1109-1111

Daoudi S., Brochard F. (1978) Flows of flexible polymer solutions in pores. *Macromolecules* 11, 4, 751-758

Denizli.A., Senel S., Alsancak G., Tuzmen N., Say R.(2003) Mercury removal from synthetic solutions using poly(2-hydroxyethylmethacrylate) gel beads modified with poly(ethylenimine). *Reactive and Functional Polymers* 55, 2, 121-130

Desbrieres J., Rinaudo M., Brun M., Quinson J.M. (1981) Relation entre le taux de rétention et la distribution de pores dans une membrane d'UF. *Journal de Chimie Physique* 78, 2, 187-191

Desmares S. (1993) Séparation or cuivre par ultrafiltration assistée par complexation: étude des conditions physico-chimiques de la séparation, proposition d'un schéma de procédé, Thèse doctorat Université Paris VI

Dick C.R., Ham G.E. (1970) Characterization of polyethyleneimine. *J. Macromol. Sci. Chem.* A4, 1301

Divakaran R., Pillai V.N.S. (2002) Flocculation of rivers silt using chitosan. *Wat. Res.* 36, 2414-2418

Domard A. (1987) pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan : application to Cu^{II} -polymer interactions. *Int. J. Biol. Macromol.* 9, 2, 98-104

Draget K.I., Varum K.M., Moen F., Gynnild H., Smidsrod O. (1992) Chitosan cross-linked with Mo(VI) polyoxyanions : a new gelling system. *Biomaterials* 13, 9, 635-638

Dumitriu S., Chornet E. (1998) Inclusion and release of proteins from polysaccharide-based polyon complexes. *Advanced Drug Delivery Reviews* 31, 3, 223-246

Dzul Erosa M.S., Saucedo Medina T.I., Navarro Mendoza R., Avila Rodriguez M., Guibal E. (2001) Cadmium sorption on chitosan sorbents : kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 61, 3, 157-167

Eccles H (1999) Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *TIBTECH* 17, 462-465

Edyvean R.G.J., Williams C.J., Wilson M.M., Aderhold D. (1997) Biosorption using unusual biomasses, *Biosorbents for metal ions*, Taylor and Francis, Ltd., 165-182

El-Safty I.A.M., Shouman A.E., Amin N.E. (2003) Nephrotoxic effects of mercury exposure and smoking among egyptian workers in a fluorescent lamp factory. *Archives of Medical Research* 34, 50-55

El-Shafey E.I., Cox M., Pichugin A.A., Appleton Q. (2002) application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metals ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 4, 429-436

Esalah J.D., Weber M.E., Vera J.H. (2000) Removal of lead from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Separation and Purification Technology* 18, 25-36

Fell C.J.D., Kimm K.J., Chen V., Wiley D.E., Fane A.G. (1990) Factors determining flux and rejection of UF membranes. *Chemical Engineering and Process* 27, 165-173

Ferreira M.L., Gschaider M.E. (2001) Theoretical and experimental study of Pb^{2+} and Hg^{2+} adsorption on biopolymers. 1. Theoretical study. *Macromolecular Bioscience* 1, 6, 233-248

Flemming H.C., Schanke G., McDonogh R., Ridgway H.F. (1992) *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, CRC Press

Freund P. (1989) Etude des phénomènes de transport en UF et electro-ultrafiltration sur membranes minérales de solutions protéiques modèles, Thèse doctorat USTL

Geckeler K.E. (2000) Water-soluble polymer-meal complexes for liquid phase retention separation. *Macromol. Symp.* 156, 29-35

Geckeler K.E., Volchek K. (1996) Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers. *Env. Sci. Tech.* 30, 3, 725-734

Geckeler K.E., Lange G., Eberhardt H., Bayer E. (1980) Preparation and application of water soluble polymer metal complexes. *Pure and Appl. Chem.* 52, 1883-1905

Gholian R.M., Ganjidoust H., Tatsumi K., Yamagishi T. (1997) Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal for pulp and paper. *Water Science and Technology* 35, 2-3, 291-296

Glaser H.T., Edzwald J.K. (1979) Coagulation and direct filtration of humic substances with polyethyleneimine. *Env. Sci. Tech.* 13, 3, 299-305

Gohdes J.W., Duran B.L., Clarck N.C., Robinson T.W., Smith B.F., Sauer N.N. (2001) Preparation of water soluble polymers modified with sulphur donors for recovery of heavy metals. *Separation Science and Technology* 36, 12, 2647-2658

Gouchet A. (1990) Techniques de traitement des effluents, Galvano-organo-traitement de surface, 611, 981-984

Graeme K.A., Pollack C.V. (1998) Heavy metal toxicity, part 1: arsenic and mercury. *The Journal of Emergency Medicine* 16, 1, 45-56

Grant S., Blair H., McKay G. (1989) Structural studies on chitosan and other chitin derivatives. *Makromol. Chem.* 190, 2279-2289

Grau J.M., Bisang J.M. (2004) Removal and recovery of mercury from chloride solutions by contact deposition on iron belt. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, 2, 153-158

Guibal E., Saucedo I., Roussy J., Le Cloirec P. (1994) Uptake of uranyl ions by new polymers : discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Reactive Polymers* 23, 2-3, 147 - 156

Guibal E., Roulph C., Le Cloirec P. (1995) Infrared spectroscopic study of uranyl biosorption by fungal biomass and materials of biological origin. *Environ. Sci. Technol.* 29, 10, 2496-2503

Guibal E., Roussy J., Le Cloirec P. (1996) Photocemical reaction of uranium with glucosamine, acetylglucosamine and related polymers : chitin and chitosan. *Water S. A.* 22, 1, 19-26

Guibal E., Milot C., Tobin J.M. (1998) Metal-ion sorption by chitosan beads : equilibrium and kinetics studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4, 1454-1463

Guibal E., Dambies L., Milot C., Roussy J. (1999) Influence of polymer structural parameters and experimental conditions on metal anion sorption by chitosan. *Polym. Int.* 48, 8, 671-680

Guibal E., Milot C., Roussy J. (2000) Influence of hydrolysis mechanism on molybdate sorption isotherms using chitosan. *Sep. Sci. Technol.* 35, 7, 1021-1038

Guibal E., Von Offenber Sweeney N., Vincent T., Tobin J.M. (2002) Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. *Reactive and Functional Polymers* 50, 2, 149-163

Guibal E. (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents : a review. *Separation and Purification Technology* 38, 43-74

Guillot G., Leger L., Rondelez F. (1985) Diffusion of large flexible polymer chains through model porous membranes. *Macromolecules* 18, 2351-1324

Guzman J., Saucedo I., Navarro R., Revilla J., Guibal E. (2002) Vanadium interactions with chitosan : influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir* 18, 5, 1567-1573

Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Navarro R., Guibal E. (2003) Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities. *International Journal of Biological Macromolecules* 33, 1-3, 57-65

Hansen H.K., Ottosen L.M., Kliem B.K. Villumsen A. (1997) Electrodialytic remediation of soils polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 70, 1, 63-73

Harada M. (1995) Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Crit. Rev. Toxicol.* 25, 1-24

Heras A., Rodriguez N.M., Ramos V.M., Agullo E. (2001) N-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative. *Carbohydr. Polym.* 44, 1, 1-8

Hermia J. (1982) Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids. *Trans IchemE* 60, 183-187

Hilber T., Letonja P., Marr R., Polt P., Sibenhofer M. (2002) Formation of submicron zinc particles by electrodeposition. *Particle and Particle Systems Characterization* 19, 5, 342-347

Hirano S., Kondo Y., Nakazawa Y. (1982) Uranylchitosan complexes. *Carbohydr. Res.* 100, 1, 431-434

Hlavacek M., Bouchet F. (1993) Constant flowrate blocking laws and exemple of their application to dead-end microfiltration of protein solution. *Journal of Membrane Science* 82, 285-295

Ho C., Zydney L. (2000) A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science* 232, 2, 389-399

Hsien T.Y., Rorrer G.L. (1995) Effects of acetylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Sep. Sci. Technol.* 30, 12, 2455-2475

Huang L., Morrissey M.T. (1998) Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: roles of pores blocking and surface cake formation. *Journal of Membrane Science* 144, 113-123

Humphrey J.L.(1996) *Separation Process Technology*

Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K. (1999) Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent type of chemically modified chitosan. *Anal. Chem. Acta* 388, 1-2, 209-218

Iritani E., Mukai Y., Tanaka Y., Murase T. (1995) Flux decline behaviour in dead-end microfiltration of protein solutions. *Journal of Membrane Science* 103, 181-191

Jakobsen M.R., Fritt-Rasmussen J., Nielsen S. Ottosen L.M. (2004) Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials* 106, 2-3 , 127-132

Jansson-Charrier M., Saucedo I., Guibal E., Le Cloirec P. (1995) Approach of uranium sorption mechanisms on chitosan and glutamate glucan by IR and ^{13}C -NMR analysis. *Reactive and Functional Polymers* 27, 3, 209-221

Jansson-Charrier M., Guibal E., Roussy J., Delanghe B., Le Cloirec P. (1996) Vanadium(VI) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. *Water Research* 30, 2, 465-475

Jeon C., Holl W.H. (2003) Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury removal. *Water Research* 37, 19, 4770-4780

Jonsson A., Tragardh G. (1990) Ultrafiltration applications. *Desalination* 77, 135-179

Juang R., Liang J. (1993) Removal of copper and zinc from aqueous sulphate solution with polyacrylic acid by a batch complexation-ultrafiltration process. *Journal of Membrane Science* 82, 175-183

Juang R., Chen M. (1996) Retention of copper(II)-EDTA chelates from dilutes aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process. *Journal of Membrane Science* 119, 25-37

Juang R., Ju C. (1997) Equilibrium sorption of copper(II)-ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto cross-linked, polyaminated chitosan beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 12, 5403-5409

Juang R., Ju C. (1998) Kinetics of sorption of copper(II)-ethylenediaminetetraacetic acid chelated anions on cross-linked, polyaminated chitosan beads. *Ind. Chem. Res.* 37, 8, 3463-3469

- Juang R., Shiau R. (2000) Metal Removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 165, 159-167
- Juang R., Chiou C. (2000) Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers. *Journal of Membrane Science* 177, 207-214
- Juang R., Xu Y., Chen C. (2003) Separation ion from dilute solutions using micellar-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 218, 257-267
- Jucker C., Clark M.M. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 97, 37-52
- Kasperchik V.P., Bil'dyukevich A.V., Kaputskii F.N. (1990) Mechanism of transport of flexible-chain polymers during UF. *Kollidnyi Zhurnal* 54, 690-695
- Kawamura Y., Mitsushashi M., Tanibe H., Yoshida H. (1993) Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 386-391
- Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. (1997) Breakthrough curve for adsorption of mercury(II) on polyaminated highly porous chitosan beads. *Wat. Sci. Tech.* 32, 2, 97-105
- Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. (1998) Recovery of HgCl_2 using polyaminated highly porous chitosan beads : effects of salt and acid. *J. Chem. Eng. Japan* 31, 1, 1-6
- Keiding K., Mikkelsen L.H. (2002) Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludge with implications to dewatering. *Water Research* 36, 2451-2462
- Khalil M.I., Aly A.A. (2001) Evaluation of some starch derivatives containing amide groups as flocculants. *Starch* 53, 7, 323-329
- Kim D.S. (2003) The removal by crab shell of mixed heavy metals ions in aqueous solution. *Bioresource Technology* 87, 355-357

Kinniburgh D.G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 20, 9, 895-904

Klischenko R., Kornilovich B., Chebotaryova R., Linkov V. (1999) Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis. *Desalination* 1236, 1-3, 159-162

Kobayashi S., Hiroishi K., Tokunoh M., Saegusa T. (1987) Chelating properties of linear and branched poly(ethylenimine). *Macromolecules* 20, 1496-1500

Konieczny K. (2002) Modelling of membrane filtration of natural water for potable purposes. *Desalination* 143, 123-139

Kovasin K. (2003) Modeling ultrafiltration and filtration Phenomena Applied in chemical pulping processes, Thèse doctorat Université Technologie d'Helsinki

Kratochvil D. Volesky B. (2000) Multicomponent biosorption in fixed beds. *Wat. Res.* 34, 12, 3186-3196

Krishnan K., Anirudhan T.S. (2002) Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials B92*, 161,-163

Kumar M.N.V. (2000) A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers* 46, 1-27

Kumar P.R., Chaudari S., Khilar K.C., Mahajan S.P. (2004) Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55, 9, 1245-1252

Kryvoruchko A., Yurlova L., Kornilovich B. (2002) Purification of water containing heavy metals by chelating-enhanced ultrafiltration. *Desalination* 144, 243-248

Kryvoruchko A., Yurlova L., Atamanenko I., Kornilovich B. (2004) Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water. *Desalination* 162, 229-236

Lacour S., Bollinger J., Serpaud B., Chantron P., Arcos R. (2001) Removal of heavy metals in industrial waste water by ion-exchanger grafted textiles. *Analytica Chimica Acta* 428, 121-132

Lahoussine-Turcaud V., Bottero J.Y. (1990) Fouling in tangential flow ultrafiltration: the effect of colloid size and coagulation pre-treatment. *Journal of Membrane Science* 52, 173-190

Laine J.M., Hagstrom J.P., Clark M.M., Mallevalle J. (1989) Effects of ultrafiltration membrane composition. *J. Am. Water Works Assoc.*

Langmuir I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 9, 1361-1403

Lasko C.L., Hurst M.P. (1999) An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 33, 20, 3622-3626

Lee S., Mi F., Shen Y., Shyu S. (2001) Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosa-tripolyphosphate chelating resin. *Polymer* 42, 5, 1879-1892

Lee Y., Clark M.M. (1998) Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions. *Journal of Membrane Science* 149, 2, 181-202

Liu C., Caothien S., Hayes J., Caothuy T., Otoy K., Ogawa T., Membrane cleaning : from art to science, <http://www.pall.com.pdf/mtcpaper.pdf>

Llorens J., Pujola M., Sabate J. (2004) Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration : a two phase model for complexation binding. *Journal of Membrane Science* 239, 173-181

Long T.D., Anderson J.L. (1984) Flow dependent rejection of polystyrene from microporous membrane. *Journal of Polymer Science-Polymer Physics Ed.* 22, 1261-1281

Malleval J.C., Anselme, Marsigny O. (1989) Effects humic substances on membranes process. *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Denver

Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel M.M. (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 15, 3100-3198

Masri M.S., Reuter F.W., Friedman M. (1974) Binding of metal cations by natural substances. *Journal of Applied Polymer Science* 18, 675-681

Masse P., Boo Choe T., Verdier A. (1987) Separation of Cu(II)-Ni(II) by a complexation-ultrafiltration method. *Annali di chimica* by Societa Italiana

Matlock M.M., Howerton B.S., Atwood D.A. (2001) Irreversible precipitation of mercury and lead. *Journal of Hazardous Materials* B84, 73- 82

Maurel A. (1974) Osmose inverse et ultrafiltration-considérations théoriques, *Techniques de l'Ingénieur*

Maurel A. (1989) Osmose inverse et ultrafiltration, Technologie et applications, *Techniques de l'Ingénieur*

Merrifield J.D., Davids W.G., Mac Rac J.D., Amirbahman A. (2004) Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads. *Water Research* 38, 13, 3132-3138

Merril E.W., Horn A.F. (1984) Scission of macromolecules in dilute solutions. Extensional and turbulent flows. *Polymer communications* 25, 144-146

Meunier N., Laroulandie J., Blais J.F., Tyagi R.D. (2003) Cocoa shells for heavy metals removal from acidic solutions. *Bioresource Technology* 90, 255-263

Michelet I. (1995) Etude et mise au point d'un procédé utilisant des techniques membranaires pour l'épuration d'effluents liquides acides contenant des traces de métaux lourds, Thèse doctorat Université Paris VI

Miquel G. (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologies

Mohan D., Gupta V.K., Srivastava S.K., Chander S. (2000) Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177, 2-3, 169-181

Molinari R., Argurio P., Poerio T. (2004) Comparaison of PEI, PAA and PAASS in Cu^{2+} removal from wastewater by polymer-assisted ultrafiltration. *Desalination* 217-228

Monteiro O.A.C., Airolidi C. (1999) Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 212, 2, 212-219

Mulder M. (1996) Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publishers

Munch W.D., Zestar L.P., Anderson J.L. (1979) Rejection of polyelectrolytes from microporous membranes. *Journal of Membrane Science* 5, 77-102

Muslehiddinoglu J., Uludag Y., Ozbelge H.O., Yilmaz L. (1998) Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 140, 251-266

Nagaya J., Homma M., Tanioka A., Minakata A. (1996) Relationship between protonation and ion condensation for branches poly(ethylenimine). *Biophysical Chemistry* 60, 45-51

Navarro R.R., Sumi K., Fujii N., Mastumura M. (1996) Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Wat. Res.* 3-, 10, 2488-2494

Nishi N., Ebina A., Nishimura S., Tsutsumi A., Hasegawa O., Tokura S. (1986) Highly phosphorylated derivatives of chitin, partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers : preparation and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* 8, 5, 311-317

Nishi N., Maekita Y., Nishimura S., Hasegawa O., Tokura S. (1987) Highly phosphorylated derivatives of chitin, partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers : metal binding property of the insolubilized materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 98, 2, 109-114

Nguyen Q.T. (1980) Ultrafiltration de solutions macromoléculaires - Procédé de fractionnement associant l'ultrafiltration et la complexation, Thèse doctorat INPL

Nguyen Q.T., Jyline Y., Neel J. (1981) Concentration of cupric and nickel ions by complexation-ultrafiltration. Synergic effect of succinic acid. *Desalination* 36, 277-238

Nguyen Q.T., Neel J. (1983) Characterization of UF membranes; Part IV : influence of the deformation of macromolecular solutes on the transport through UF membranes. *Journal of Membrane Science* 14, 111-128

Nosier S.A., Sallam S.A. (2000) Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder. *Separation and Purification Technology* 18, 93-101

Ogawa K., Yui T. (1993) Crystallinity of partially N-acetylated chitosans. *Biosci. Biotech. Biochem.* 57, 9, 2375-2379

Ogawa K., Oka K. Yui T. (1993) X-ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chem. Mater.* 5, 5, 726-728

Ogawa K., Yui. (1994) Effect of explosion on the crystalline polymorphism of chitin and chitosan. *Biosci. Biotech. Biochem.* 58, 5, 968-969

Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T. (1997) Molecular and crystal structure of hydrated chitosan. *Macromolecules* 30, 19, 5849-5855

Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. (2000) Structural diversity of chitosan and its complexes. *Carbohydr. Polym.* 41, 3, 237-247

Pastor M.R., Samper-Vidal E., Galvan P.V., Rico D.P. (2002) Analysis of the variation in the permeate flux and of the efficiency of the recovery of mercury by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PE-UF). *Desalination* 151, 247-251

Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J. (1977) Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.* 49, 12, 2397-2410

Pearson R.G. (1963) Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 22, 3533-3539

Pena-castro J.M., Martinez-Jeronimo F., Esparza-Garcia F., Canizares-Villanueva R.O. (2004) Heavy metals removal by the microalga *Scenedesmus incrassatulus* in continuous cultures. *Bioresource Technology* 94, 2, 219-222

Peniche-Covas C., Alvarez L.N., Arquelles-Monal W. (1992) Adsorption of mercuric ions by chitosan. *Journal of Applied Polymer Science* 46, 7, 1147-1150

Perez-Rama M., Alonso J.A., Lopez C.H., Vaamonde E.T. (2002) Cadmium removal by living cells of the marine microalga *Tetraselmis suecica*. *Bioresource echnology* 84, 265-270

Persin M., Ennasef K., Durand G. (1989) Etude par ultrafiltration de la complexation des cations argent(I) et cuivre(II) par des macroligands oligomères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation. *Analisis* 17, 10, 565-575

Peters R.W., Chong T.K. (1984) Removal of heavy metals by coprecipitation and adsorption on the lime soda ash water softening process, *Proc. 15th Annual Meeting of The Fin Particle Society*, Orlando

Peters R.W., Ku Y., Bhattachryya (1985) Evolution of recent techniques for removal heavy metals from industrials waste water. *AIChE Symp. Series* 81, 243, 165-203

Petersen J.J., Burbank N.C., Amy G.L. (1981) Liquid ion exchange pretreatment for removal of heavy metals from plating rinse water. *Proc. 36th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 472-484

Petrov S., Nenov V. (2004) Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. *Desalination* 162, 201-209

Pignet C., Pelouin C. (1990) Etat de la technique dans l'industrie du traitement de surfaces, Rapport Agence de l'eau Rhin-Meuse

Piron E., Domard A. (1998) Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. *Int. J. Biol. Macromol.* 22, 1, 33-40

Prakorn R., Kwanta N., Ura P. (2004) One-through selective of copper, chromium and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane. *Korean J. Chem. Eng.* 21, 6, 1212-1217

Powell P.P. (1991) Minamata disease: a story of mercury's malevolence. *South Med J.* 84, 1352-1358

Reade G.W., Bond P., Ponce de Leon C., Walsh F.C. (2004) The application of reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes to the removal of cadmium and copper ions from solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 9, 946-953

Rengaraj S., Yeon K., Kang S., Lee J., Kim. K., Moon S. (2002) Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* B92, 185-195

Rhazi M., Desbrières J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A., El Meray M. (2002) Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal* 38, 1523-1530

Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I. (2003) Water soluble polymer-metal ion interactions. *Prog. Polym. Sci.* 28, 173-208

Roberts G.A.F. (1992) Chitin chemistry, Macmillan

Roussy J., Vooren M., Guibal E. (2004) Chitosan for the coagulation and flocculation of minerals colloids. *Journal of Dispersion Science and Technology* 25, 5, 663-677

Ruiz M., Sastre A., Guibal E. (2000) Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *React. Func. Polym.* 45, 3, 155-173

Ruiz M., Sastre A., Guibal E. (2002) Pd and Pt recovery using chitosan gel beads. II. Influence of chemical modifications on sorption properties. *Sep. Sci. Technol.* 37, 10, 2385-2403

Ruiz M., Sastre A., Guibal E. (2003) Osmium and iridium sorption on chitosan derivatives. *Solv. Extr. Ion Exch.* 21, 2, 307-329

Rumeau M. (1986) Complexation, ultrafiltration et electrolyse: un procédé pour la récupération des métaux à partir des solutions impures et diluées. *Information Chimie* 272, 143-147

Rumeau M., Persin F., Sciens V., Persin M., Sarrazin J. (1992) Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for removal or concentration of metallic cations. *Journal of Membrane Science* 73, 313-322

Sag Y., Atacoglu I., Kutsal T. (2000) Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on *R. arrhizus* in a packed column. *Hydrometallurgy* 55, 165-179

Sancho Martinez J.P., Blanco Alvarez F. (1993) Métallurgie du mercure, *Techniques de l'ingénieur M 2 395*, 1-16

Sari A. (1988) Séparation des membranes toujours plus performantes, *Science et Technologie*, 6, 50-61

Saucedo I., Guibal E., Roulph C., Le Cloirec P. (1992) Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : kinetic and equilibrium studies. *Environmental Technology* 13, 12, 1101-1115

Schoeman J.J., Van Staden J.F., Saayman H.M., Vorster W.A. (1992) Evaluation of reverse osmosis for electroplating effluent treatment. *Water Science and Technology* 25, 10, 79-93

Sciars V. (1993) Contribution à l'étude de la récupération d'ions nickel(II) en solution par complexation et ultrafiltration, Thèse doctorat Université Montpellier II

Sebille B., Ouiminga S.A., Brandebourger M., Chaufer B., Deratini A. (1987) Preparation water-soluble chelating animated starch derivatives and their use for the concentration of metal ions by ultrafiltration. *Reactive Polymers* 5, 111, 122

Seng J.M. (1988) Chitine, chitosan et dérivé de nouvelles perspectives pour l'industrie. *Biofutur* 9, 40-44

Senol A. (2004) Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions. *Separation and Purification Technology* 36, 1, 63-75

Shahgoli M., Callahan J.H., Rappoli B.J., Rowley D.A. (1997) Investigation of copper-saccharide complexation reactions using potentiometry and electrospray mass spectrometry. *J. Mass. Spectrom.* 32, 10, 1080-1093

Sharara F.I., Seifer D.B., Flaws J.A. (1998) Environmental toxicants and female reproduction. *Fertility and Sterility* 70, 4, 613-622

Shilimkar T.N., Kolekar S.S., Anuse M.A. (2004) Rapid extraction separation of aluminium (III) from associated elements with n-octylanine from succinate media. *Separation and Purification Technology*, article in press

Solis M.T., Yuen E., Cortez P.S., Goebel P.J. (2002) Family poisoned by mercury vapor inhalation. *The American Journal of Emergency Medicine* 18, 5, 599-602

Sorlier P., Denuzière A., Viton C., Domard A., (2001) Relation between the degree of acetylation and electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* 2, 3, 765-772

Sponza D.T. (2002) Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady- and unsteady-state activated sludge systems. *Process Biochemistry* 37, 983-998

Staub C., Buffle J., Haerdi W. (1984) Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: influence of various factors on the retention of metals and ligands by neutral and negatively charged membranes. *Anal. Chem.* 58, 2843-2849

Stefanowicz T., Osinska M., Naperalska-Zagoda S. (1997) Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy* 47, 1, 69-90

Sten P., Forsling W. (2000) Precipitation of lead sulfide for surface chemical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 172, 17-31

Stier P.A., Gordon R.A. (1998) Psychiatric aspects of mercury poisoning. *Medical Update for Psychiatricians* 3, 5, 144-147

Strand S.P., Nordengen T., Ostgaard K. (2002) Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria. *Wat. Res.* 36, 4745-4752

Stumm W., Morgan J.J. (1996) *Aquatic chemistry*, Wiley-Interscience

Subbiah R.M., Sastry C.A., Agamuthu A. (2000) Removal of zinc from rubber thread manufacturing industry wastewater using chemical precipitant/flocculant. *Environmental Progress* 19, 4, 299-304

Sudareva N.N., Nesterov V.V., Mat'syev V.G., Boimirzayev A.S., Belen'kii B.G. (1986) Methods of investigations-the influence of pressure on the UF of polyvinylpyrrolidone. *Polymer Science USSR* 28, 7, 1725-1730

Sudareva N.N., Kurebin O.I., Alekprova N.M. (1991) Globular proteins and flexible-chain macromolecules. Ultrafiltration behaviour. *Journal of Membrane Science* 62, 1-12

Sugg D.W., Chesser R.K., Brooks J.A., Grasman B.T. (1995) The association of DNA damage to concentrations of mercury and radiocesium in largemouth bass. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 661-668

Tabatai A., Scamehorn J.F., Christian S.D. (1995) Water softening using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. *Sep. Sci. Tech.* 30, 211

Taddei C., Aimar P., Dauffin G., Sanchez V. (1986) Etude du transfert matière lors de l'UF de lactosérum doux sur une membrane minérale, *Le lait*, 66, 4, 371-390

Taddei C. (1987) Le colmatage des membranes minérales lors de l'UF de lactosérum, Journée francophone sur la maîtrise de l'encrassement dans les techniques à membranes, UPS Toulouse, 29-37

Taha S., Bouvet P., Corre G., Dorange G. (1996) Study and modelisation of some heavy metals removal by ultrafiltration in presence of soluble chitosane. *Adv. Chitin Sci.* 1, 389-398

Tolaimate A., Desbrieres J., Razi M., Alagui A., Vincendon M., Vottero P. (2000) On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer* 41, 7, 2463-2469

Toumi A. (1984) Contribution à l'étude des complexes Cr^{3+} -Acide polyacrylique et du système Cr^{3+} -PAA-collagène. Thèse doctorat d'Université de Lyon I

Uludag Y., Ozbelge H.O., Yilmaz L. (1997) Removal of mercury from aqueous solutions via polymer enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 129, 93-99

Urreaga J.M., De La Orden M.U., Matias M.C. (2004) Discoloration of celluloses treated with polyethyleneimine. *Polymer Degradation and Stability* 85, 1, 697-703

Woller N., Subklew G., Schwuger M. J. (1996) Reactive liquid-liquid extraction of heavy metals from leachate with oil-soluble complexing surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects* 117, 1-2, 189-200

Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. (2004) Metal complexation by chitosan and its derivatives : a review, Carbohydrate Polymer 55, 1, 77-93

Veglio F., Beolchini F. (1994) Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy 44, 301-316

Veyre R. (1985) Réalités industrielles et perspectives de développement des membranes d'ultrafiltration de 3^{ème} génération CARBOSEP, Club Membranes

Volchek K., Krentsel E., Zhilin Y., Shtereva G., Dytnersky Y. (1993) Polymer/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals. Journal of Membrane Science 79, 253-272

Vold I.M.N., Varum K.M., Guibal E., Smidsrod O. (2003) Binding of ions to chitosan-selectivity studies. Carbohydrate Polymers 54, 4, 471-477

Vonk P., Noordman R., Schippers D., Tilstra B., Wesselingh H. (1997) Ultrafiltration of a polymer-electrolyte mixture. Journal of Membrane Science 130, 249-263

Weber W.J. (1972) Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience

Wing R.F. (1974) Heavy metal removal for waste water with starch xanthate, Proc. 29th Purdue Indust. Waste Conf., 29, 348-356

Wing, R.E., NaVickis L.L., Jusberg B.K., Rayford W.E. (1978) Removal of heavy metals from industrial wastewaters using insoluble starch xanthates, US EPA, Office of research and development

Wirojanagud W., Tantemsapya N., Tantriratna P. (2004) Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill. Songklanakarin J. Sci. Technol.26, 1, 45-53

Woller N., Subklew G., Schwuger M. J. (1996) Reactive liquid-liquid extraction of heavy metals from leachate with oil-soluble complexing surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects 117, 1-2, 189-200

Yan G., Viraraghavan. (2001) Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology* 78, 243-249

Yilmaz L., Uludag Y., Ozbelge H.O. (1997) Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 129, 93-99

Yoshizuka K., Lou Z., Inoue K. (2000) Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal. *Reactive and Functional Polymers* 44, 1, 47-57

Youssef A.M., El-Nabaraway T., Samra S.E. (2004) Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, 153-163

Zaidi S.K., Kumar A. (2004) Effects of ethanol concentration on flux and gel formation in dead end ultrafiltration of PEG and dextran. *Journal of Membrane Science* 237, 189-197

Zamboulis D., Pataroudi S.I., Zouboulis A.I., Matis K.A. (2004) The application of sorptive flotation for the removal of metals ions. *Desalination* 162, 159-168

Zaritzky N., Pinnoti A., Bevilacqua A. (1997) Optimization of the flocculation stage in a model system of a food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte. *Journal of Food Engineering* 32, 69-81

Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z., Talbi M., Chung P.U., Lee K., Blaghen M. (2003) Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology* 90, 3, 349-351

Zydney A.L., Belfort G.R.H., Davis (1994) The behaviour of suspension and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 96, 1-58

Zydney A.L., Zeman L.J. (1996) *Microfiltration and ultrafiltration*, Marcel Dekker, Inc.

Zulfadhly Z., Mashitah M.D., Bhatia S. (2001) Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environmental Pollution* 112, 463-470

10 11 12

ANNEXES

Annexe I Modèle de Toumi

Toumi (1984) a proposé une approche pour déterminer les constantes de complexation à partir de données expérimentales acquises par le couplage complexation-ultrafiltration. Une expression est proposée, celle ci permet le calcul des constantes de formation des complexes en fonction du taux de rétention, de la concentration en espèces présentes, du pH et de la constante de dissociation apparente K_a du ligand.

Les deux équilibres suivants permettent de décrire respectivement la dissociation du ligand et la complexation du métal par le ligand.



n est le nombre moyen de ligands engagés dans la formation du complexe dans les conditions expérimentales choisies.

La constante de dissociation K_a de l'équilibre est donnée par :

$$K_a = \frac{[H^+][L]}{[HL]} \quad (A.1.3)$$

La constante de stabilité globale β_n , du complexe ML_n est calculée par la formule suivante :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (A.1.4)$$

Les équations de conservation de masse pour le ligand et l'ion métallique sont les suivantes :

$$[L]_T = [HL] + [L] + n [ML_n] \quad (A.1.5)$$

$$[M]_T = [M] + [ML_n] \quad (A.1.6)$$

Ces deux dernières équations impliquent que l'on suppose l'existence du seul complexe ML_n ce qui n'est pas systématiquement le cas.

Les équations (A.1.5) et (A.1.6) peuvent aussi s'écrire :

$$[HL] + [L] = [L]_T - n [ML_n] \quad (A.1.7)$$

$$[ML_n] = [M]_T - [M] \quad (A.1.8)$$

En substituant les équations (A.1.3) et (A.1.8) dans l'équation (A.1.7), on obtient:

$$[L] + \left(\frac{[L][H^+]}{K_a} \right) = [L]_T - n ([M]_T - [M]) \quad (A.1.9)$$

soit :

$$[L] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = [L]_T - n ([M]_T - [M]) \quad (A.1.10)$$

et finalement,

$$[L] = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} ([L]_T - n ([M]_T - [M])) \quad (A.1.11)$$

La substitution de l'équation (A.1.11) dans l'équation (A.1.4), donne :

$$\beta_n = \frac{[M]_T - [M]}{[M] \left(\frac{K_a}{[H^+] + K_a} \right)^n ([L]_T - ([M]_T - [M]))^n} \quad (A.1.12)$$

Le taux de rétention R est :

$$R = \frac{[M]_T - [M]}{[M]_T} \quad (\text{A.1.13})$$

En substituant l'équation (A.1.13) dans l'équation (A.1.12) et en remplaçant $[H^+]$ par 10^{-pH} , on obtient l'expression de la constante de complexation β (constante de stabilité globale) en fonction des données expérimentales et des paramètres opératoires :

$$\beta_n = \frac{R}{1-R} \left[\frac{K_a + 10^{-pH}}{K_a([L]_T - n.R.[M]_T)} \right]^n \quad (\text{A.1.14})$$

Annexe 2 Modèles de colmatage

2.1 Modèle de Hermia

Hermia a proposé un modèle de colmatage basé sur le blocage de pores de la membrane. Quatre mécanismes ont été développés : blocage complet, blocage standard, blocage intermédiaire, filtration sur gâteau.

Blocage complet

Le blocage complet se produit lorsque toute particule, arrivée sur la membrane, participe au colmatage de certains pores sans être superposée avec d'autres particules.

L'équation du flux en fonction de temps s'examine par l'équation (A.2.1) :

$$J_v(t) = J_v(0) e^{-At} \quad (\text{A.2.1})$$

avec

$$A = K_a u_0 \quad (\text{A.2.2})$$

où K_a est la surface de la membrane bloquée par unité de volume total du perméat qui passe à travers la membrane, et u_0 est la vitesse initiale du filtrat.

u_0 est déterminé par la relation :

$$u_0 = \frac{J_v(0)}{A_0} \quad (\text{A.2.3})$$

où A_0 est la surface de la membrane.

L'évolution du volume de perméat, en fonction du temps, est donnée par l'expression :

$$V(t) = \frac{J_v(0)}{A} [1 - e^{-At}] \quad (\text{A.2.4})$$

L'équation caractéristique du blocage complet est alors écrite sous la forme :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = A \left(\frac{dt}{dV} \right)^2 \quad (\text{A.2.5})$$

Blocage standard

Les particules, de diamètre plus petit que celui des pores de la membrane, peuvent entrer et s'accumuler dans les pores. Le volume global des pores est réduit, ce qui provoque le blocage standard.

Dans ce cas, le flux en fonction du temps est donné par l'équation :

$$J_v(t) = \frac{J_v(0)}{(1+Bt)^2} \quad (\text{A.2.6})$$

avec

$$B = K_B u_0 \quad (\text{A.2.7})$$

K_B est la diminution de la surface des pores (due à l'adsorption sur le paroi) par unité de volume du perméat qui passe à travers la membrane.

L'évolution du volume de perméat en fonction du temps, est donnée par la relation :

$$V(t) = \frac{J_v(0)t}{1+Bt} \quad (\text{A.2.8})$$

L'équation caractéristique du blocage standard s'écrit :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{2B}{\sqrt{J_v(0)}} \left(\frac{dt}{dV} \right)^{3/2} \quad (\text{A.2.9})$$

Blocage intermédiaire

Le blocage intermédiaire se produit lorsque les particules s'accumulent sur des particules arrivées précédemment et qui ont déjà bloqué des pores ou lorsque les particules bloquent directement certaines zones de la membrane.

Dans ce cas, le flux en fonction du temps est donné par l'équation :

$$J_v(t) = \frac{J_v(0)}{(1+At)} \quad (\text{A.2.10})$$

L'évolution du volume de perméat en fonction du temps, est donnée par la relation :

$$V(t) = \frac{J_v(0)t}{A} \ln(1+At) \quad (\text{A.2.11})$$

L'équation caractéristique du blocage intermédiaire est :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{A}{J_v(0)} \left(\frac{dt}{dV} \right) \quad (\text{A.2.12})$$

Filtration sur gâteau

Le phénomène de « filtration sur gâteau » se produit lorsque les particules sont bloquées par celles arrivées précédemment et qui ont déjà bloqué les pores, et qu'il ne reste plus de zone libre sur la membrane.

Dans ce cas, le flux en fonction du temps est donné par l'équation :

$$J_v(t) = \frac{J_v(0)}{\sqrt{1+Ct}} \quad (\text{A.2.13})$$

avec

$$C = (2 R_r) K_C u_0 \quad (\text{A.2.14})$$

où $1/K_C$: le volume total du perméat par unité surface de la membrane

R_r : ratio résistance hydraulique du gâteau et de la résistance initiale ($R_r = R_c/R_0$)

L'évolution du volume de perméat est donnée par la relation :

$$V(t) = \frac{2J_v(0)}{C} [\sqrt{1+Ct} - 1] \quad (A.2.15)$$

L'équation caractéristique de la filtration sur gâteau est :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{C}{2J_v^2(0)} \left(\frac{dt}{dV} \right)^2 \quad (A.2.16)$$

2.2 Modèle de Huang (1998)

Blocage standard

Les particules ayant une taille plus petite que celle des pores de la membrane, peuvent facilement pénétrer les pores. Au cours du temps, des particules vont s'accumuler dans les pores de la membrane. Cette accumulation de particules (phénomène de blocage standard), est proportionnelle au volume de perméat qui passe à travers la membrane.

Le volume du perméat, en fonction du temps, peut s'écrire :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{J_0 A t} + \frac{m_s}{V_{po} \rho_s} = \frac{K_1}{t} + B_1 \quad (A.2.17)$$

avec :

V : volume de perméat (m^3)

J_0 : flux de perméat initial (m^3/m^2s)

A : surface de la membrane (m^2)

V_{po} : volume total initial des pores cylindriques (m^3)

m_s : masse solide déposée dans les pores par unité de volume de perméat (kg/m^3)

ρ_s : densité de la masse solide piégée dans les pores (kg/m^3)

V_{po} , est déterminé par la relation :

$$V_{po} = \frac{\pi D_o^2 H}{4} N \quad (\text{A.2.18})$$

avec

D_o : diamètre initial des pores (m)

H : épaisseur de la membrane (m)

N : nombre total de pores dans la membrane

Filtration sur gâteau

Au cours de l'ultrafiltration, une couche de particules peut se former à la surface de la membrane. Dans ce cas, la résistance de filtration est modifiée, et elle est la somme de la résistance de la membrane et de la résistance due au gâteau.

La loi de Darcy peut s'écrire :

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (\text{A.2.19})$$

avec

R_m : résistance due à la membrane (1/m)

R_c : résistance du gâteau de filtration (1/m)

2.3 Modèle de Ho et Zydney (2000)

Ho et Zydney (2000) ont publié leur travail sur la filtration de protéines. Ils ont développé un nouvel modèle de colmatage qui prend en compte le mécanisme de blocage des pores et la formation du gâteau simultanément. La couche qui est formée se trouve sur la surface de la membrane ayant été colmatée par le dépôt initial des particules dans les pores.

La diminution du flux apparaît lorsque les pores sont bloqués par le dépôt d'agrégats sur la surface de la membrane. C'est la présence d'agrégats qui en permettent à une partie de la solution de passer au travers des pores bloqués qui distingue ce modèle par rapport des autres

modèles décrits précédemment. Le flux de perméat à travers des pores bloqués peut s'écrire selon la loi de Darcy :

$$J_{bloquée} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (A.2.20)$$

R_c est déterminé par :

$$\frac{dR_c}{dt} = f R' J_{bloquée} C_b \quad (A.2.21)$$

avec

f : fraction de soluté dans la solution qui a participé au dépôt

R' : résistance spécifique de la couche (m/kg)

C_b : concentration de la solution (kg/m³)

Annexe 3 Etude du colmatage des membranes (essais avec des solutions de PEI)

La procédure utilisée précédemment, avec les solutions de chitosane décrite à la section V.5, a été appliquée pour déterminer le mécanisme de filtration pour les solutions contenant la PEI.

3.1 Influence de la concentration de la PEI et du mercure

La Figure A.3.1 montre l'évolution du volume de perméat en fonction du temps de filtration pour des solutions PEI-mercure à pH 6.

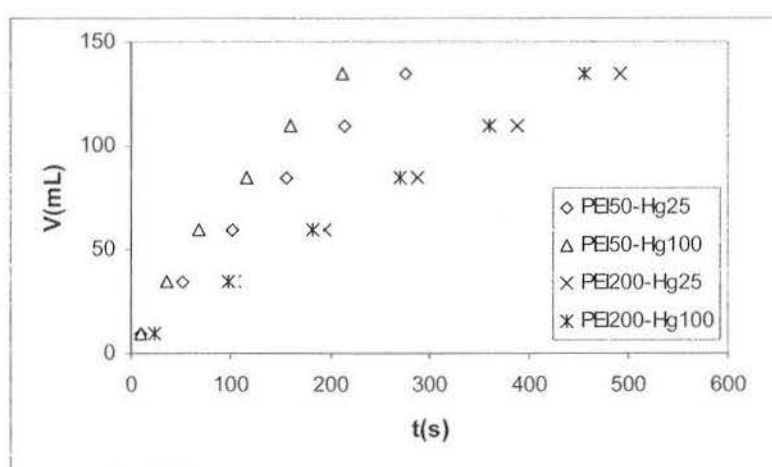


Figure A.3.1. Volume de perméat en fonction de temps de filtration pour des solutions PEI-mercure (M 100, p 2 bars, pH 6)

L'augmentation de la concentration de la PEI entraîne la chute du flux (phénomène observé avec les solutions contenant du chitosane). Pour une même concentration en PEI, le flux de perméat est plus élevé pour la concentration en mercure de 100 mg/L. Ceci peut être expliqué comme dans le cas du chitosane, par le changement de conformation des complexes PEI/mercure à une forte concentration en mercure.

Les linéarisations pour les différents mécanismes de filtration sont présentées sur les Figures A.3.2-5.

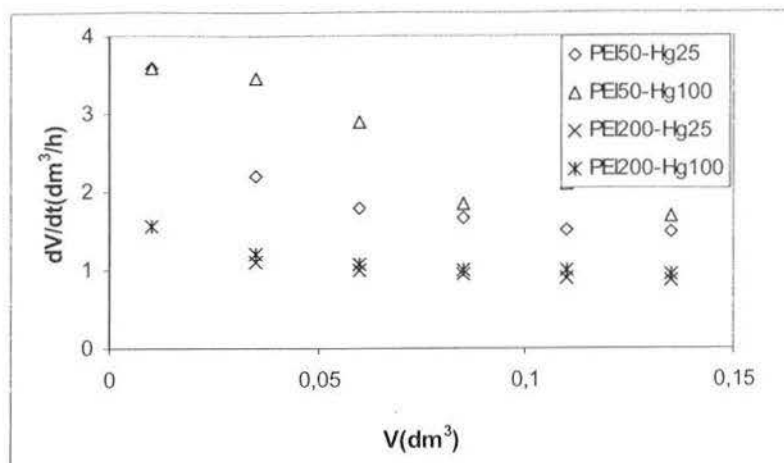


Figure A.3.2. Blocage complet

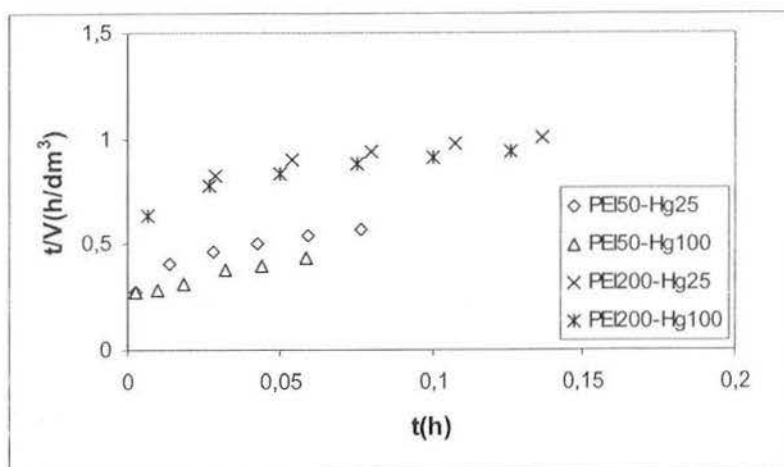


Figure A.3.3. Blocage standard

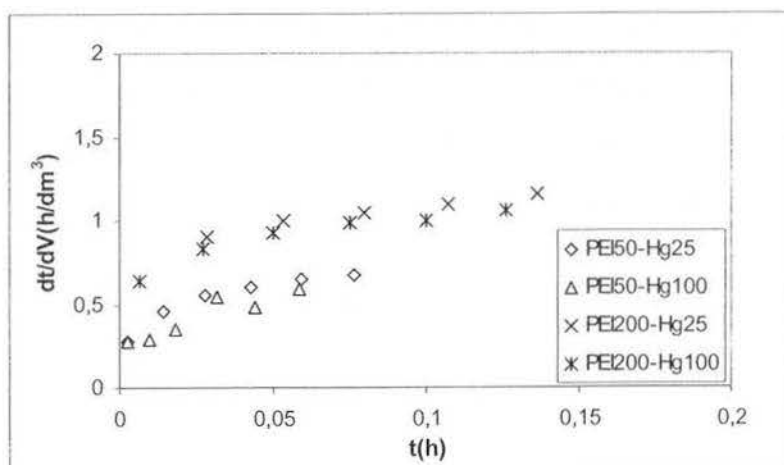


Figure A.3.4 Blocage intermédiaire

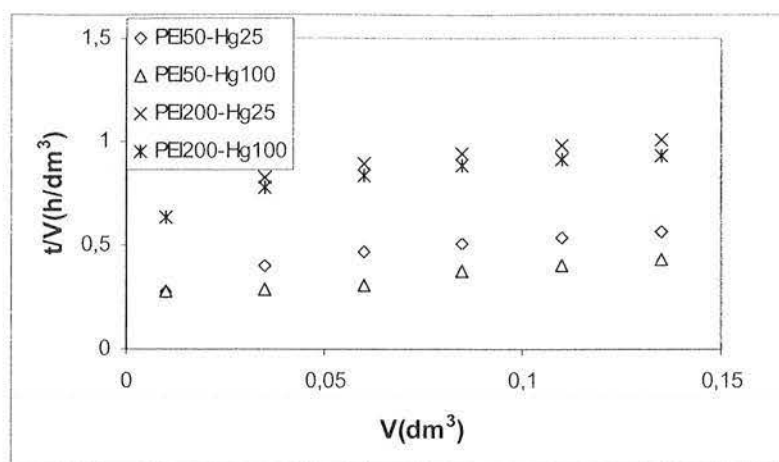


Figure A.3.5. Filtration sur gâteau

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues lors de linéarisations sont rassemblées dans le Tableau A.3.1.

Tableau A.3.1. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage considéré

Solution	R^2 bl. compl.	R^2 bl. std.	R^2 bl. int.	R^2 filt. gâteau
PEI50-Hg25	0,72	0,86	0,95	0,96
PEI50-Hg100	0,88	0,97	0,86	0,95
PEI200-Hg25	0,74	0,84	0,84	0,86
PEI200-Hg100	0,78	0,86	0,85	0,89

Le mécanisme de colmatage apparaît complexe. Pour la concentration élevée en PEI, 3 mécanismes de colmatage contribuent à la diminution du flux : blocage standard, blocage intermédiaire et filtration sur gâteau. Le même comportement est observé pour la concentration faible en macroligand.

Les valeurs des indices de colmatage sont rassemblées dans le Tableau A.3.2.

Tableau A.3.2. Indice de colmatage

Solution	IC(h/dm ⁶)
PEI50-Hg25	2
PEI50-Hg100	1
PEI200-Hg25	3
PEI200-Hg100	2

La concentration du polymère et celle du métal produisent le même effet que dans le cas du chitosane. L'indice de colmatage augmente en même temps que la concentration de la PEI, et il diminue lorsque l'on augmente la concentration du mercure. La présence du mercure en forte concentration facilite le passage des solutions à travers la membrane (certainement lié à un changement de conformation des complexes).

3.2 Influence du sel

L'évolution du volume d'ultrafiltrat en fonction du temps de filtration pour des solutions PEI-mercure en présence de sel est présentée sur la Figure A.3.6

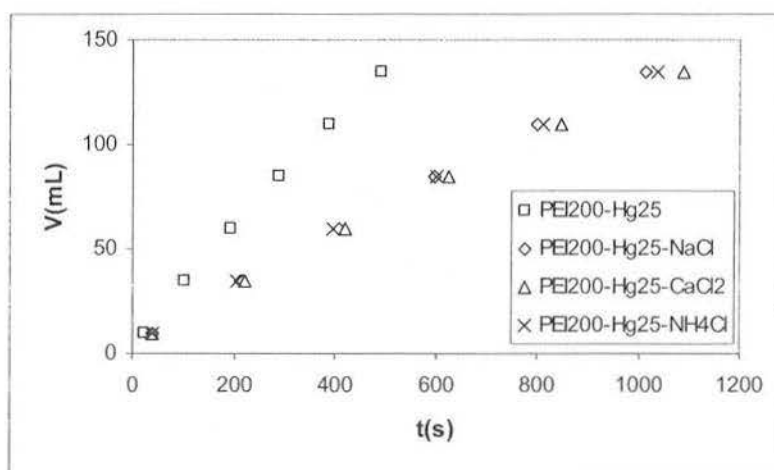


Figure A.3.6. Volume de perméat en fonction du temps de filtration pour des solutions PEI-mercure en présence de sel (M 100, p 2 bars, pH 5,5)

La présence de sel augmente le temps de filtration pour l'obtention d'un volume de perméat identique. Toutefois, la nature des sels n'influe pas significativement sur le temps de filtration.

Les Figures A.3.7-10 montrent les différentes linéarisations pour les mécanismes de filtration étudiés.

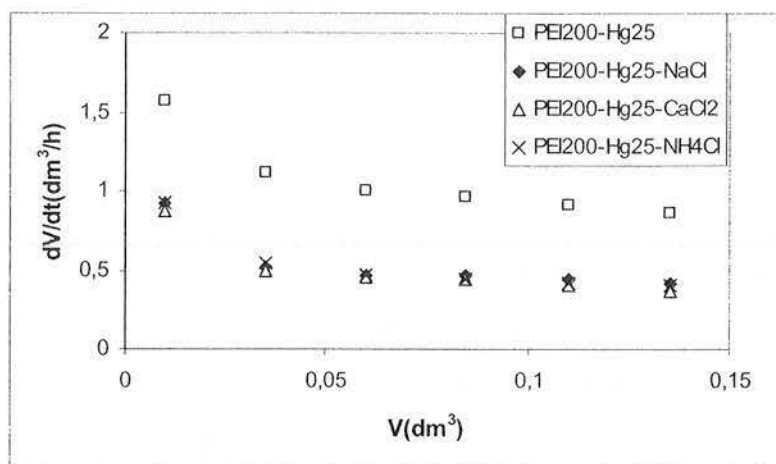
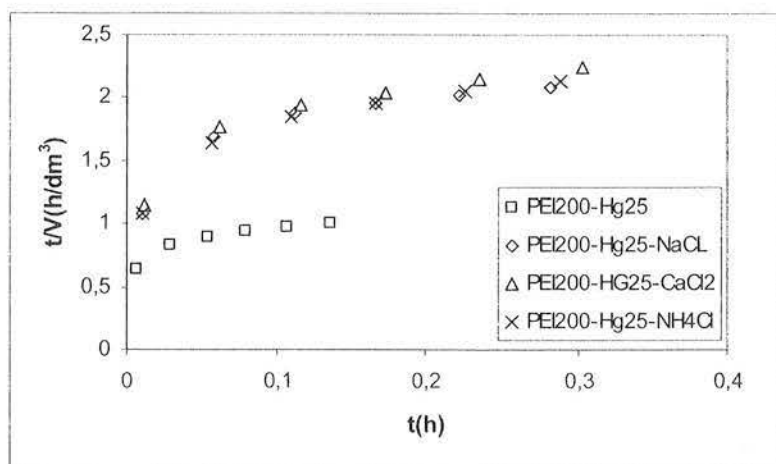


Figure A.3.7. Blocage complet



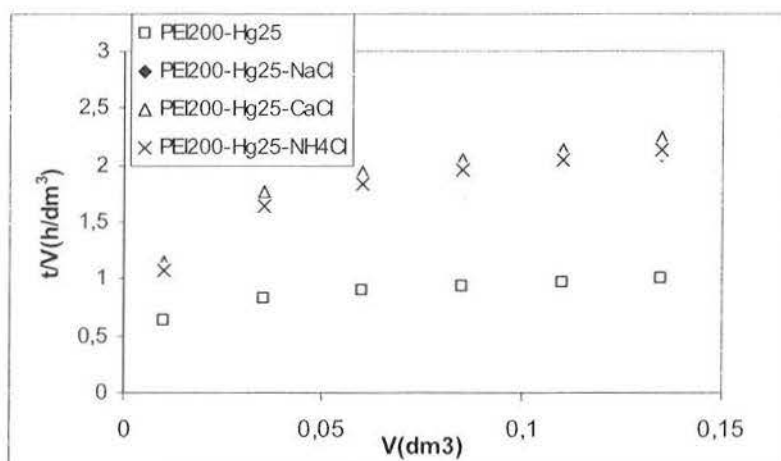


Figure A.3.10. Filtration sur gâteau

Le Tableau A.3.3. rassemble les valeurs du coefficient de corrélation obtenues lors des linéarisations.

Tableau A.3.3. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus en fonction du type de colmatage utilisé

Solution	R^2 bl. compl.	R^2 bl. Std.	R^2 bl. Int.	R^2 filt. gâteau
PEI200-Hg25	0,74	0,84	0,84	0,86
PEI200-Hg25-NaCl 0,1	0,59	0,75	0,69	0,84
PEI200-Hg25-CaCl ₂ 0,1	0,6	0,79	0,80	0,82
PEI200-Hg25-NH ₄ Cl	0,66	0,81	0,79	0,85

En présence de sels, les coefficients de corrélation (R^2) sont faibles. Comme dans le cas du chitosane, on observe les mécanismes de blocage standard et de blocage intermédiaire participant à la diminution du flux de perméat.

Les valeurs des indices de colmatage sont rassemblées dans le Tableau A.3.4. L'indice de colmatage augmente en présence de sel. L'indice de colmatage le plus élevé est obtenu pour des solutions contenant CaCl₂. Cependant, cette valeur reste proche de celles observées avec les solutions contenant NaCl et NH₄Cl.

Tableau A.3.4. Indice de colmatage

Solution	IC(h/dm ⁶)
PEI200-Hg25	3
PEI200-Hg25-NaCl 0,1	8
PEI200-Hg25-CaCl ₂ 0,1	8
PEI200-Hg25-NH ₄ Cl 0,1	6

3.3 Influence de la présence d'autres métaux

L'évolution du volume d'ultrafiltrat en fonction du temps de filtration des solutions binaires en métaux est présentée sur la Figure A.3.11.

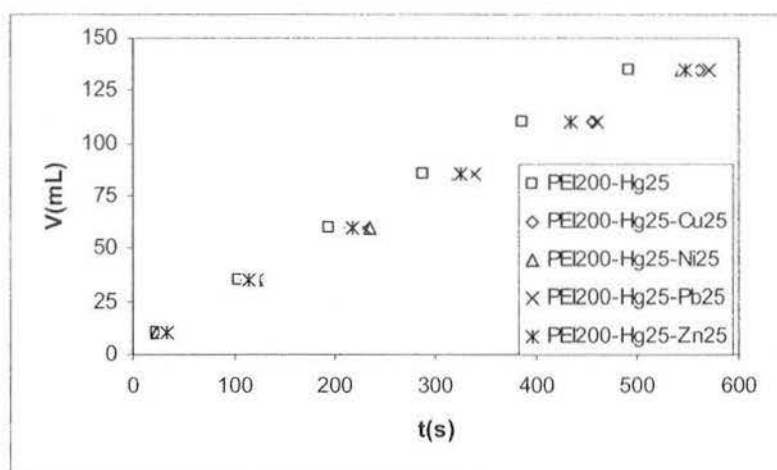


Figure A.3.11 Volume de perméat en fonction du temps de filtration pour des solutions binaires en métaux ([PEI] = 200 mg/L, [Hg] = [Cu] = [Ni] = [Pb] = [Zn] = 25 mg/L, M 100, p 2 bars, pH 5.5)

La présence des différents métaux influence légèrement le flux de perméat. Le flux de solutions binaires en métaux est légèrement plus faible que celui de solutions en mercure simple.

Les Figures A.3.12-15 montrent les différentes linéarisations pour les mécanismes de filtration étudiés.

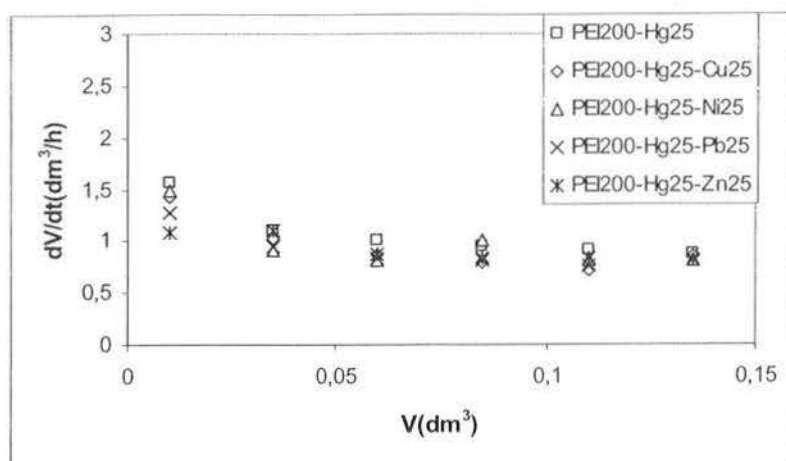


Figure A.3.12. Blocage complet

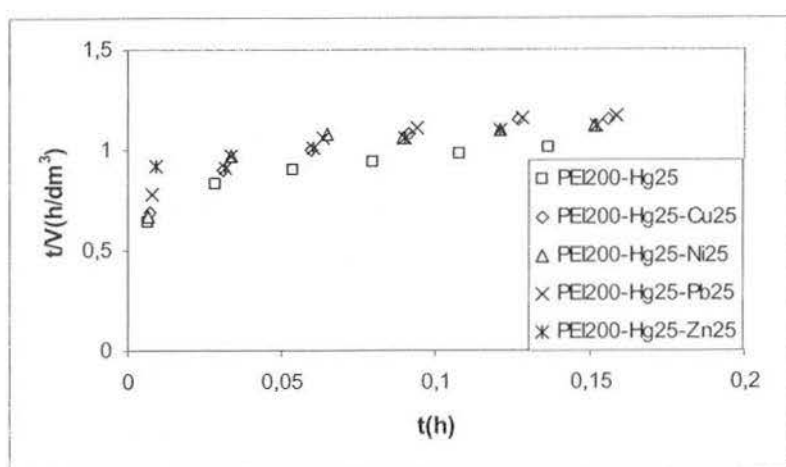


Figure A.3.13. Blocage standard

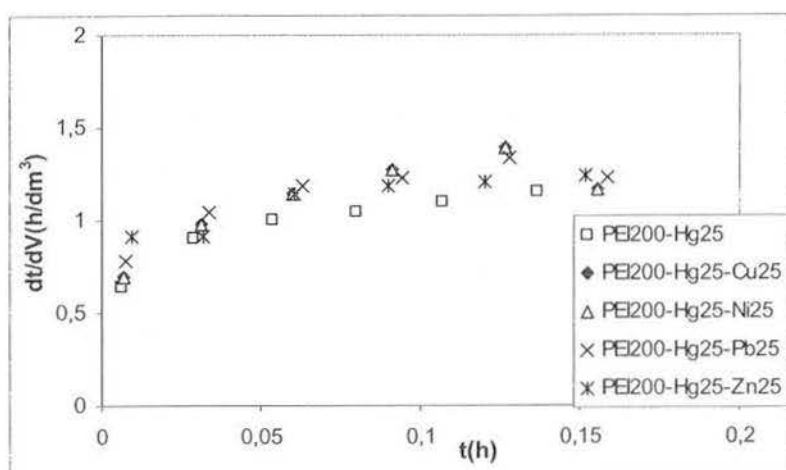


Figure A.3.14. Blocage intermédiaire

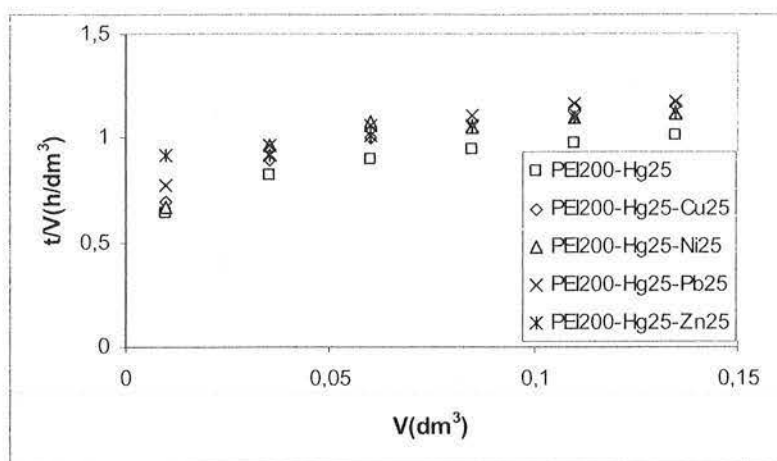


Figure A.3.15. Filtration sur gâteau

Le Tableau A.3.5. rassemble les valeurs du coefficient de corrélation obtenues lors des linéarisations.

Tableau A.3.5. Coefficients de corrélation (R^2) pour les modèles de colmatage

Solution	R bl. compl.	R bl. Std.	R bl. int.	R filt. gâteau
PEI200-Hg25	0,74	0,84	0,84	0,86
PEI200-Hg25-Cu25	0,64	0,87	0,64	0,90
PEI200-Hg25-Ni25	0,49	0,67	0,64	0,67
PEI200-Hg25-Pb25	0,68	0,85	0,71	0,87
PEI200-Hg25-Zn25	0,81	0,94	0,84	0,94

En présence d'ions compétiteurs, les coefficients de corrélation (R^2) sont faibles. Il est difficile de déterminer le mécanisme principal qui contribue la diminution du flux.

Les valeurs des indices de colmatage sont rassemblées dans le Tableau A.3.6. La présence du zinc, comme dans le cas précédent, donne la valeur d'indice de colmatage le plus faible.

Tableau A.3.6. Indice de colmatage

Solution	IC (h/dm ⁶)
PEI200-Hg25	3
PEI200-Hg25-Cu25	4
PEI200-Hg25-Ni25	3
PEI200-Hg25-Pb25	3
PEI200-Hg25-Zn25	2

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

Kuncoro E.P., Lehtonen T., Roussy J., Guibal E. (2002) Polymer-enhanced ultrafiltration as a tool for metal ion recovery : case of mercury. Proceedings of the 5th I.W.A. Chemical Industry Group Conference, Nimes (France), Thomas O., Le Cloirec P., eds., I.W.A. publishers, London, 409-416

Kuncoro E.P., Lehtonen T., Roussy J., Guibal E. (2003) Mercury removal by polymer-enhanced ultrafiltration using chitosan as the macroligand. Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium 2003, I.B.S. '03, Athens (Greece) Editors Tzesos M., Hatzikioseyan A., Remoudaki A., E. National Technical University of Athens Part I, 621-630

Kuncoro E.P., Roussy J., Guibal E. (2005) Mercury removal by polymer-enhanced ultrafiltration : comparison of chitosan and poly(ethyleneimine) used as macroligand. Separation Science and Technology 40, 659-684

Communications orales

Kuncoro E.P., Lehtonen T., Roussy J., Guibal E. (2003) Mercury removal by polymer-enhanced ultrafiltration using chitosan as the macroligand. International Biohydrometallurgy Symposium, I.B.S. '03, Athens (Greece), September 14-18

Guibal E., Kuncoro E.P., Roussy J. (2003) Mercury removal by polymer-enhanced ultrafiltration : comparison of chitosan and poly(ethyleneimine) as macroligand. 13th Symposium on separation sciences and technology for energy applications, Gatlinburg, TN, U.S.A., October

Communication affichée

Kuncoro E.P., Lehtonen T., Roussy J., Guibal E. (2002) Polymer-enhanced ultrafiltration as a tool for metal ion recovery : case of mercury, I.W.A., Special meeting, Nimes (France), November 13-15

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RECUPERATION DU MERCURE PAR COUPLAGE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION. UTILISATION DU CHITOSANE ET DE LA PEI COMME MACROLIGANDS

Les propriétés complexantes de deux polymères, l'un d'origine biologique (le chitosane) l'autre synthétique (la polyéthylèneimine, PEI), ont été mises à profit pour fixer des ions métalliques, au premier rang desquels le mercure. La fixation des ions métalliques sur ces macroligands permet de les retenir quand on procède à l'ultrafiltration de ces solutions. Ce procédé de couplage complexation-ultrafiltration permet dans des conditions expérimentales optimisées, en tenant compte de paramètres opératoires comme la pression, la taille des pores des membranes, la concentration en polymère et en métal et surtout le pH, d'atteindre des taux de rétention supérieurs à 95 %. Si l'efficacité du chitosane est fortement contrôlée par le pH : rétention négligeable à pH inférieur à 4, et optimale à pH proche de 5,5 ; dans le cas de la PEI, l'influence du pH est moins marquée. En effet la présence de groupements aminés non protonés (y compris à pH 2) peut expliquer le maintien de taux de rétention supérieurs à 60 % en milieu acide. Les propriétés acido-basiques du chitosane sont beaucoup plus pénalisantes en milieu acide. Le rapport molaire ligand/métal est un paramètre critique du procédé : le maintenir à 5 pour la PEI et 10 pour le chitosane permet d'optimiser la rétention du métal. La différence entre chitosane et la PEI s'exprime également lorsque la solution est complétée en ions chlorure. Ces ions sont compétiteurs vis-à-vis du mercure dans le cas du chitosane par formation de complexes chloro-anioniques qui ne peuvent être fixés sur les sites aminés faiblement protonés à pH 5,5. Au contraire dans le cas de la PEI l'effet des ions chlorure est moins marqué en raison de l'interaction entre les espèces chloro-anioniques du mercure et les fonctions protonées du macroligand à ce pH. La rétention du mercure a été testée dans des solutions binaires (Ni, Zn, Pb et Cu). Les deux macroligands montrent une nette préférence pour le mercure vis-à-vis de métaux tels que Zn, Ni et Pb : cela se traduit par un faible impact de la présence des ions compétiteurs sur la rétention du mercure. Dans le cas du cuivre la forte affinité du chitosane pour ce métal compétiteur réduit d'un facteur 2 à pH 5,5 la rétention du mercure. Au contraire dans le cas de la PEI la présence de cuivre n'a pas d'effet sur la récupération du mercure. Le calcul du facteur de sélectivité a permis de mettre en évidence des plages de pH optimales pour la séparation des métaux : un pH proche de 5,5 est nécessaire dans le cas du chitosane, alors que pour la PEI il convient de fixer le pH à une valeur inférieure à 4. Bien que la sélectivité ne soit pas totale, le procédé permet un enrichissement sélectif dans le rétentat ou dans le perméat (suivant les couples considérés). Le modèle de filtration sur gâteau se révèle logiquement le plus approprié pour modéliser le colmatage dans le cas de ces expériences menées sur une cellule d'ultrafiltration statique (type AMICON).

Mots clés : Ultrafiltration, complexation, chitosane, PEI, mercure, cuivre, zinc, nickel, plomb, colmatage, effet du pH.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF MERCURY RECOVERY BY POLYMER ENHANCED ULTRAFILTRATION: CHITOSAN AND PEI USED AS MACROLIGAND

The chelating properties of two polymers: chitosan (a biopolymer) and polyethyleneimine (PEI, synthetic polymer) have been used for the binding of metal ions, and more specifically mercury. The binding of metals ions on these macroligands allowed their recovery by coupling the chelation process with a separation process involving ultrafiltration membranes (polymer enhanced ultrafiltration, PEUF). The PEUF process allowed reaching retention yields higher than 95 % under optimum experimental conditions, taking into account the effect of pressure, pore size of membranes, polymer and metal concentration, and more particularly the pH of the solutions. In the case of chitosan the efficiency of the process is strongly controlled by the pH : negligible retention below pH 4, and highest retention at pH 5.5. In the case of PEI, pH effect is much less marked due to the presence of a fraction of amine groups under a free form (even at pH 2) that can explain that mercury retention maintained higher than 60 % in acidic solutions. Acid-base properties of chitosan are more limiting than those of PEI. The molar ratio ligand/metal is a critical parameter for the process : it should be maintained higher than 5 for PEI and 10 for chitosan for optimizing metal retention. Another significant difference between chitosan and PEI is observed in presence of chloride ions. Chloride ions are competitor ions for the chelation of mercury : they form chloro-anionic species that cannot be bound onto free amine groups of chitosan at pH 5.5. On the opposite hand in the case of PEI, the influence of chloride ions is less marked due to the binding of chloro-anionic species of mercury that can bound to protonated amine groups of the synthetic polymer. The retention of mercury has been also tested in binary solutions (containing Ni, Zn, Pb and Cu). Both chitosan and PEI show a greater affinity for mercury compared to Zn, Ni and Pb : their presence in the solution did not decrease significantly mercury retention. In the case of copper, the strong affinity of chitosan for this metal halved mercury retention at pH 5.5. On the opposite hand in the case of PEI, the presence of copper did not interfere on mercury retention. The selectivity factor allowed establishing optimized pH range for selective separation of these metals : a pH close to 5.5 is appropriate with chitosan, while the pH should be below 4 in the case of PEI. Though the process is not fully selective it allows enriching selectively the metals in the retentate or in the permeate (depending on the type of binary solution). Obviously, the cake filtration model appeared the most appropriate for describing the clogging of the membranes in these experiments performed using a static ultrafiltration cell (AMICON cell).

Key words : Ultrafiltration, complexation, chitosan, PEI, mercury, copper, zinc, nickel, lead, membrane clogging, pH effect.